ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 AVRIL 1959.

PRÉSIDENCE DE M. ALBERT PORTEVIN.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS
DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

PALÉOBOTANIQUE. — *Les gisements à plantes du Viséen dans les Vosges méridionales.* Note de MM. **Paul Corsin** et **Michel Ruhland**.

La découverte de nombreux gisements à plantes, dans les formations des Vosges méridionales autrefois considérées d'après le faciès comme d'âge tournaisien, a permis de dater ces terrains et de les rapporter au Viséen inférieur.

Longtemps considérés comme étant d'âge tournaisien par Albert Michel-Lévy, opinion qui fut reprise par J. Jung (1), avant qu'on y découvre des fossiles, les schistes noirs et les grauwackes gréseuses, qui, dans le massif primaire des Vosges méridionales affleurent en haute vallée de la Thur et de ses environs, furent attribués au Viséen, peut-être inférieur, grâce à la découverte de florules par C. Gagny et M. Mattauer (2), (3), (4). Cette dernière datation fut confirmée très récemment par la reconnaissance d'un gisement de fossiles marins (5).

1. L'un de nous (M. R.), au cours de levers cartographiques de la feuille de Thann au 1/50 000e, a repéré, en plusieurs localités, de nouveaux gîtes à plantes fossiles. Il a récolté des empreintes :

— dans la vallée de la Thur :

1° Au bord du chemin qui longe la rive gauche de la Thur entre Thann et Bitschwiller une ancienne carrière laisse apparaître sur ses parois des frises de troncs de Lépidophytes atteignant 2 m de longueur. Cette carrière est décrite et figurée dans le guide géologique d'Alsace de 1900 (6). La roche est constituée d'une alternance de schistes et de grauwackes avec des bancs de tufs et de brèches volcaniques appartenant à la série de Thann. Dans la carrière voisine, derrière la fonderie (*voir* carte : gîte fossilifère 1) ($x = 955{,}31$; $y = 325{,}04$) on a trouvé une grande cicatrice « ulodendroïde »,

de 7 cm dans le sens longitudinal sur 5 cm transversalement, provenant probablement d'un *Ulodendron* cf. *minus* Lindl. et Hutt. (Lépidophyte), autant qu'on puisse le dire grâce à ses coussinets foliaires rhomboïdaux mais assez mal conservés. Il s'agit du négatif (empreinte en forme de cône) d'une cicatrice qui, sous son aspect normal, a une forme d'entonnoir. Ces cicatrices étaient les points d'attache de rameaux caducs qui permettaient à ces Lépidophytes arborescentes de croître en hauteur avant que leur tronc ne se divise par dichotomie. Elles sont connues chez les genres *Ulodendron*, *Lepidodendron* et *Bothrodendron*;

2° A l'Ouest de Willer, au lieu-dit « Willerrang », dans le talus du chemin forestier, vers l'altitude de 790 m ($x = 952{,}01$; $y = 324{,}87$) des traces végétales ont été récoltées dans des couches de schistes et de grauwackes à grains fins. Certains bancs de roches contiennent des végétaux hachés où il est impossible de reconnaître aucune espèce, tandis que d'autres couches, aux sédiments plus fins, renferment deux Ptéridospermophytes : *Diplopteridium* (*Sphenopteris-Telangium*) *affine* Lindley et Hutton, *Adiantites* cf. *antiquus* Ettingshausen. *Diplopt. affine* est représenté par des rachis, des pennes d'avant-dernier et de dernier ordre munies de leurs pinnules très fortement lobées, divisées en segments linéaires à extrémités arrondies et disposés en éventail, et peut-être par des microsporanges qui furent trouvés isolés dans les couches de végétaux hachés. Quant à *Adiantites*, on n'en connaît, dans ce gisement, que deux pinnules, aussi ne peut-on en donner une détermination spécifique que sous réserve;

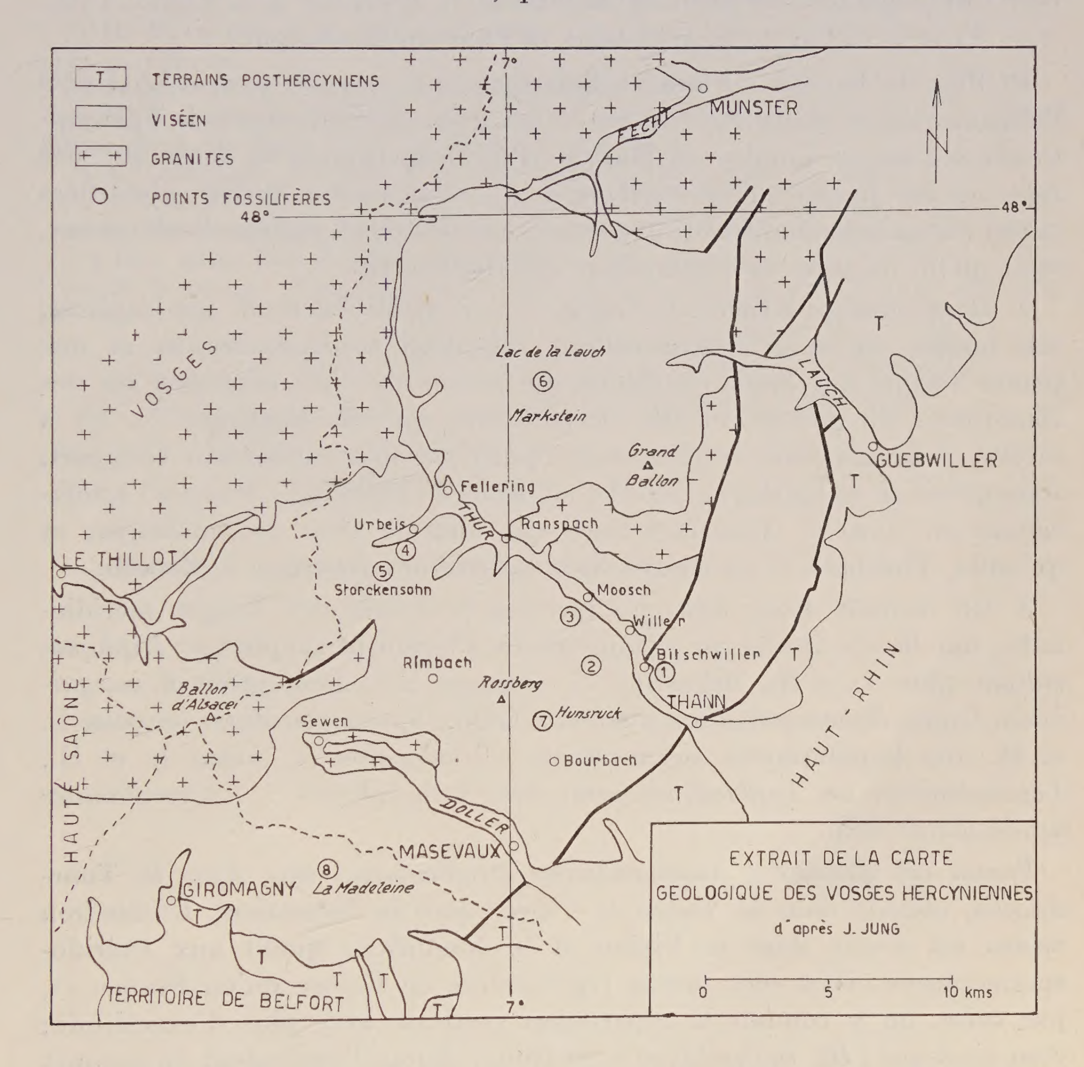
3° Au chemin du col du Hunsruck ($x = 952{,}08$; $y = 322{,}84$), non loin du gisement de fossiles marins décrits par A. Tornquist ([7]) dans un sédiment assez grossier, il a été recueilli des empreintes de crosses tout à fait semblables à celles qu'on connaît en Écosse ([8]) et qui appartiennent au *Diplopt. affine*, ainsi que des fragments d'*Asterocalamites* (tiges et feuilles) et une petite graine (ovule) de Ptéridospermophyte;

4° Sur la colline du Brand ($x = 952{,}28$; $y = 328{,}02$) qui domine la localité de Moosch, quelques plantes ont été recueillies dans des niveaux schisteux alternant avec des bancs de grauwackes à petites ovoïdes. Ces terrains appartiennent vraisemblablement à la série du Markstein. Ce gisement est très pauvre et n'a livré que des débris de rachis et de limbe hachés répartis dans toute la masse de la roche, des gros rachis dont un montrant une dichotomie caractéristique du genre *Diplotmema*, ainsi qu'un rameau d'*Asterocalamites* (Arthrophyte) portant des sporophylles mal conservés;

5° Aux environs de Storckensohn affleurent des schistes fins noirs et des bancs de tufs volcaniques de la série d'Oderen. Certains niveaux schisteux sont fossilifères près d'Urbeis ([2]). A Storckensohn dans le parc du « Château » ($x = 945{,}28$; $y = 330{,}16$) il a été récolté, dans des schistes, de nombreux restes d'axes, probablement des rachis, très fragmentaires

et, par suite, indéterminables, et au milieu de ces débris parfois des tiges, cannelées longitudinalement et montrant des nœuds, qu'on peut rapporter au genre *Asterocalamites*, ainsi qu'une feuille plusieurs fois divisée par dichotomie et en tous points comparable à *Asterocalamites scrobiculatus* Schlotheim. Certains lits sont remplis de végétaux en très menus fragments ;

6° Au-dessus de Storckensohn, près de la « Tête de Storckensohn »



($x = 945,06$; $y = 330,16$) un deuxième gisement se situe dans des schistes noirs de la zone des plis à axes redressés ([9]). Ce gîte fossilifère a livré la même florule que le précédent, dont il est d'ailleurs voisin, c'est-à-dire *Asterocalamites scrobiculatus* représenté par des tiges montrant plusieurs entre-nœuds successifs, des feuilles ou des parties de feuilles avec les dichotomies caractéristiques et, en plus, une foliole isolée d'*Adiantites* sp. ;

— dans la vallée de la Lauch :

7° Dans le talus de la route bordant le lac de la Lauch ($x = 951,27$; $y = 336,87$), de nombreux débris végétaux se trouvent dans des schistes très durs et assez métamorphiques. Ce gisement est situé le plus au Nord dans la série du Markstein. Là, on rencontre parfois des fragments de tiges d'*Asterocalamites* ainsi que des débris d'une Ptéridospermophyte, qu'on peut rapporter à cf. *Rhacopteris inæquilatera* Gœppert, parmi des restes de végétaux finement déchiquetés;

— dans le vallon de la Madeleine (à l'Est de Giromagny) :

8° Près du lieu-dit « Plain de Baleroy » ($x = 941,93$; $y = 315,91$) vers l'altitude 740 m, dans des schistes et des grès, des empreintes de *Sphenopteridium crassum* Lindley et Hutton (Ptéridospermophyte) ainsi que des tiges et des feuilles d'*Asterocalamites* cf. *scrobiculatus* furent identifiées parmi une grande quantité de grosses tiges et de rachis, parfois charbonneux, mais qu'on ne peut pas déterminer spécifiquement.

2. Rappelons qu'à Urbeis C. Gagny (2) a recueilli *Asterocal. scrobiculatus*, une feuille, soit d'un *Lepidodendron*, soit d'un *Lepidodendropsis* et une plante voisine des *Sphenopteridium* du groupe du *Sph. dissectum* ou des *Rhacopteris* du groupe du *Rh. inæquilatera*; que M. Mattauer (2), (3) a récolté *Asterocalamites scrobiculatus*, *Sphenopteridium dissectum* Gœppert, *Rhacopteris* cf. *inæquilatera* dans les environs de Fellering, *Asterocal. scrobiculatus* au Nord de Ranspach ainsi que dans la série du Markstein; et qu'enfin, Théobald (10) a trouvé *Sphenopteridium dissectum* à Moosch.

3. On connaît donc, dans les terrains primaires des Vosges méridionales, une florule fossile qui comprend des Ptéridospermophytes : *Diplopteridium affine* L. et H., *Adiantites* cf. *antiquus* Ett., *Rhacopteris* cf. *inæquilatera* Gœp., *Sphenopteridium dissectum* Gœp., *Sphenopteridium crassum* L. et H.; des Lépidophytes arborescentes : *Ulodendron* cf. *minus* L. et H., *Lepidodendron* ou *Lepidodendropsis*; des Arthrophytes : *Asterocalamites scrobiculatus* Schl.

Parmi ces plantes : *Asterocalamites scrobiculatus*, rare dans le Tournaisien, abonde dans le Viséen et s'élève dans le Namurien; *Ulodendron minus* est connu dans le Viséen et le Namurien; quant aux Ptéridospermophytes, elles sont mieux représentées en Écosse qu'en France et, par suite, on y connaît la répartition verticale avec plus d'exactitude; c'est ainsi que : *Rh. inæquilatera* y est trouvé depuis l'équivalent du sommet du Tournaisien jusque dans le Viséen supérieur avec une période d'apogée dans le Viséen inférieur, *Sphenopteridium dissectum* s'y étage dans toute l'épaisseur du Viséen, tandis que *Diplopt. affine*, *Sphenopt. crassum* et *Adiantites antiquus* se trouvent là, fréquemment et presque uniquement, dans le Viséen inférieur (11).

Conclusions. — Tous les gisements à plantes de cette partie des Vosges méridionales peuvent donc être considérés comme appartenant au Viséen inférieur puisque les empreintes qu'on y trouve sont uniquement de cette

assise ou bien y ont leur zone d'apogée. Cette conclusion rejoint l'opinion formulée par M. Mattauer (5) que l'hypothèse de la présence du Tournaisien dans cette région doit être définitivement abandonnée.

(1) *Mém. Serv. Carte géol. d'Alsace-Lorraine*, n° 2, 1928.

(2) P. Corsin, C. Gagny et M. Mattauer, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1908.

(3) P. Corsin et M. Mattauer, *C. R. som. Soc. géol. Fr.*, n° 5, 1957, p. 92-93.

(4) M. Mattauer et N. Théobald, *Bull. Serv. Carte géol. Alsace-Lorraine*, 10, f. 2, 1957, p. 133-142.

(5) M. Mattauer, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 433.

(6) E. W. Benecke, H. Bücking, E. Schumacher et L. Van Werveke, *Geologischer Führer durch das Elsass* (*Geb. Borntræger*, Berlin, 1900).

(7) A. Tornquist, *Abhandl. Geol. Specialkarte v. Elsass-Loth.*, 5, 1897.

(8) R. Kidston, *Mem. Geol. Surv. Great Britain*, Pal., 2, part 5, 1924, p. 446, pl. CI.

(9) M. Ruhland, *Bull. Serv. Carte géol. d'Alsace et de Lorraine*, 11, f. 2, 1958, p. 45-50.

(10) Livr. guide Exc. *Deutsch. Min. Gesell.*, 1954.

(11) R. Kidston, *Mem. Geol. Surv. Great Britain*, Pal., 2, 1923-1925, p. 160, 168, 187, 208 et 446.

(*Laboratoire de Paléobotanique, Faculté des Sciences, Lille
et Laboratoire de Géologie et de Paléontologie,
Faculté des Sciences, Strasbourg.*)

M. **Maurice Fréchet** s'exprime en ces termes :

Mes chers confrères,

Il y a quelques années a été fondée l'Académie internationale de Philosophie des Sciences.

Ces quelques années ont été surtout consacrées à des négociations délicates pour assurer l'autonomie scientifique et financière de l'Académie.

Ce but ayant été maintenant atteint, l'Académie a voulu d'abord se réorganiser sur des bases stables. Elle a déjà renouvelé son Conseil Académique et m'a fait le très grand honneur de me nommer pour trois ans son Président. Au point de vue scientifique elle a pu aussi réunir un Symposium auquel j'ai assisté à Rome du 1er au 8 avril dernier et où quinze rapports ont été présentés et discutés. On y a traité par exemple de la finalité en biologie, de divers aspects philosophiques de la physique, des limitations du formalisme mathématique et de divers sujets.

Je terminerai en annonçant que l'Académie internationale de Philosophie des Sciences se propose, pour l'avenir, d'étudier chaque année un sujet restreint dans un petit colloque de spécialistes, et tous les trois ans un sujet plus vaste devant son Assemblée générale et quelques invités.

Les Ouvrages suivants sont adressés en hommage à l'Académie :

— par M. **Pierre Dangeard** : le fascicule I-VI, série XLII du *Botaniste* contenant plusieurs Notes dont il est l'auteur;

— par M. **Paul Brien** : une série de tirages à part de ses travaux de Zoologie et de ceux de divers collaborateurs;

— par M. **Hermann Staudinger** : une collection de ses travaux de Chimie parmi lesquels les Ouvrages suivants : *Makromolekulare Chemie und Biologie; Chimie des colloïdes organiques; Tabellen für allgemeine und anorganische Chemie* (en collaboration avec M. G. Rienäcker) et sa Lecture faite à l'occasion de la réception du Prix Nobel en 1953 : *Die Makromolekulare Chemie.*

Les Ouvrages suivants sont présentés par M. **Robert Courrier** :

— *Gœthe et l'esprit français. Actes du Colloque international de Strasbourg.* 23-27 avril 1957.

— Commission internationale de lutte biologique contre les ennemis des cultures. Président : M. Alfred S. Balachowsky. *Entomophaga*, Tome II, nos 1 à 4; Tome III, nos 1 à 4; Tome IV, no 1.

DÉSIGNATIONS.

MM. Edmond Sergent et René Fabre sont désignés pour représenter l'Académie aux Cérémonies du Cinquantenaire de l'Université d'Alger, qui auront lieu du 2 au 4 décembre 1959.

M. Gaston Ramon est adjoint à la délégation de l'Académie au XVIe Congrès international Vétérinaire qui aura lieu à Madrid, du 21 au 27 mai 1959.

CORRESPONDANCE.

MM. Raymond Cornubert, Pierre Dangeard, Jean Dufay et Henri Milloux prient l'Académie de bien vouloir les compter au nombre des candidats à la place vacante, parmi les Membres non résidants, par la mort de M. *Pierre Lejay*.

L'Académie est informée :

— des Cérémonies qui auront lieu à New-York, les 2 et 3 novembre 1959, à l'occasion du 100e anniversaire de la fondation de la Cooper Union for the advancement of science and art;

— de la 12e Annual Conference on electrical techniques in Medicine and Biology, qui se tiendra à Philadelphie, du 10 au 12 novembre 1959.

M. le Secrétaire perpétuel signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° Paul Lévy. Une série de tirages à part de travaux qui constituent le développement de Notes parues dans les *Comptes rendus*.

2° Colloques internationaux du Centre National de la Recherche Scientifique. LXXIX. *Premier colloque international de Photographie corpusculaire*. Strasbourg, 1er au 6 juillet 1957.

3° Congrès géologique international. Commission de Stratigraphie. *Lexique stratigraphique international*. Volume I. *Europe*. Fascicule 3 *a* : *Angleterre*, *Pays de Galles*, *Ecosse*, sous la direction de W. F. Whittard et S. Simpson; Fascicule 3 *a* III : *Cambrien*, par C. J. Stubblefield; Fascicule 10 *a* : *Espagne*, sous la direction de Noël Llopis Lladó, avec la collaboration de E. Aguirre, Antonio Almela, M. Crusafont, José Maria Fontboté Musolas, Francisco Hernández-Pacheco, Manuel Julivert, J. A. Martinez, Valentin Masachs-Alavedra, Bermudo Melendez,

CARMINA VIRGILI; Fascicule 10 *b* : *Portugal*, par FERNANDO MOITINHO DE ALMEIDA, R. MOUTERDE, M[lle] CH. PERROT, CARLOS TEIXEIRA, DECIO THADEU, GEORGES ZBYSZEWSKI. — Volume V : *Amérique Latine*, sous la direction de R. HOFFSTETTER. Fascicule 9. Fascicule 9 *b* : *Paraguay*, avec une carte, par ROBERT HOFFSTETTER et FEDERICO AHLFELD; Fascicule 9 *c* : *Falkland Islands. Iles Malouines ou Falkland, Islas Malvinas* with a map, by RAYMOND J. ADIE. — Volume VI : *Océanie*, sous la direction de JACQUES AVIAS. Fascicule 4 : *New-Zealand*, par C. A. FLEMING; — Fascicule 5 : *Australie*, sous la direction de N. H. FISHER et L. C. NOAKES. Fascicule 5 *b* : *New South Wales*, par H. B. VALLANCE, avec G. H. PACKHAM et les Membres du Service géologique de New South Wales.

4° *A contribution to the Physical Anthropology and Population Genetics of Sweden. Variations of the ABO, Rh, MN and P Blood Groups*, by LARS BECKMAN (Thèse, Uppsala).

5° *Laporan Kongres ilmu pengetahuan nasional pertama* 1958. Djilid Pertama. (*Travaux du Premier Congrès national des sciences connues.* Fascicule 1) (Malang, Indonésie, 3-9 août 1958).

6° *Verslag van de plechtige viering van het Honderdvijftigjarig bestaan der Koninklijke Nederlandse Akademie van Wetenschappen met de teksten der bij die gelegenheid gehouden redevoeringen en voordrachten.* 6-9 mei 1958.

7° SIMION STOILOW. *Teoria functiilor de o variabila complexá.* Vol. II. in colaborare cu CABIRIA ANDREIAN CAZACU.

8° Academia Republicii populare Romine. Monografii de fizica. III. *Structura nucleului atomic şi tranzitiile radioactive*, de ALEXANDRU SANIELEVICI şi DRAGOS BOGDAN.

9° id. id. IV. *Fizica protectiei contra radiatiilor*, de MIRCEA C. ONCESCU.

10° id. Biblioteca de zootehnie şi medicina vetèrinara. III. I. GHEORGHIU, S. MIHAITA, V. TOMESCU, I. MARINESCU, P. ONCIOIU şi M. POPA. *Pesta porcina. Studiu monografic.*

11° id. Biblioteca matematica. II. TIBERIU MIHAILESCU. *Geometrie diferentiala proiectiva.*

12° id. Biblioteca de biologie vegetala. I. E. I. NYARADY. *Flora şi vegetatia muntilor retezat.*

13° id. Biblioteca medicale. XI. *Artroplastia*, de AL. RADULESCU şi N. ROBANESCU.

14° id. Biblioteca de antropologie. I. *Cercetari antropologice in tara hategului. Clopotiva. Monografie*, sub ingrijirea ST.-M. MILCU şi HORIA DUMITRESCU.

14° *Hommages* (à Abdo Féghali). *Année jubilaire* 1957-1958. Préfacé par ABDO FÉGHALI.

15° Académie des sciences de l'U. R. S. S. Komitet po geodezii i geofizike. *Informatsionnyï Bioulleten'*. N° 1.

ALGÈBRE. — *Sur la localisation dans le plan complexe des racines des équations abéliennes.* Note de M. **Maurice Parodi**, présentée par M. Henri Villat.

Soit l'équation abélienne simple, de degré n,

$$x^n + a_1 x^{n-1} + \ldots + a_{n-1} x + a_n = 0. \tag{1}$$

Elle est telle que l'une de ses racines, soit x_1, s'exprime rationnellement en fonction d'une autre x_2

$$x_1 = \theta(x_2).$$

L'équation (1) demeure invariante pour la transformation

$$x = \theta(y),$$

et aussi pour les suivantes, nécessairement en nombre fini,

$$x = \theta[\theta(y)] = \theta^2 y, \qquad x = \theta\{\theta[\theta(y)]\} = \theta^3 y, \qquad \ldots.$$

Nous allons voir que cette propriété conduit à un procédé simple qui permet d'améliorer la localisation dans le plan complexe, des racines d'une équation abélienne, telle qu'elle résulte des méthodes ordinaires de localisation, celle de Gerchgorin par exemple.

Cette dernière méthode montre que les racines de l'équation (1) se situent dans le domaine D réunion des deux circonférences d'équations

$$\mathrm{D}\left\{\begin{array}{l} |x| \leq 1, \\ |x + a_1| \leq \sum_{k=2}^{n} |a_k| = \sigma. \end{array}\right.$$

Mais, puisque (1) est invariante pour la substitution

$$x = \theta(y),$$

en désignant par $\theta^{-1}(x)$ la fonction inverse de $\theta(y)$, il apparaît que les racines de cette équation se situent également dans la région, D_1, du plan, réunion des domaines définis par les inégalités

$$\mathrm{D}_1\left\{\begin{array}{l} |\theta^{-1}(x)| \leq 1, \\ |\theta^{-1}(x) + a_1| \leq \sigma. \end{array}\right.$$

En désignant par $\theta^{-2}(x)$, $\theta^{-3}(x)$, ..., les fonctions inverses de $\theta^2(y)$, $\theta^3(y)$, ..., on voit que les racines de l'équation (1) se situent également dans les domaines D_2, D_3, ..., définis par les inégalités

$$\mathrm{D}_2\left\{\begin{array}{l} |\theta^{-2}(x)| \leq 1, \\ |\theta^{-2}(x) + a_1| \leq \sigma, \end{array}\right. \qquad \mathrm{D}_3\left\{\begin{array}{l} |\theta^{-3}(x)| \leq 1, \\ |\theta^{-3}(x) + a_1| \leq \sigma, \end{array}\right. \qquad \ldots.$$

L'intersection des domaines D, D_1, D_2, ... (en nombre fini) définit le domaine du plan complexe où se situent les racines de l'équation (1). On parvient ainsi, dans bien des cas, et de façon facile, à améliorer la localisation.

Il est à noter que la méthode vaut également pour les équations abéliennes générales.

Exemple. — Soit l'équation

$$x^3 + x^2 - 2x - 1 = 0.$$

Pour cette dernière, on a

$$\theta(y) = -\frac{1}{y+1}, \qquad \theta^{-1}(x) = -\frac{x+1}{x},$$

$$\theta^2(y) = -\frac{y+1}{y}, \qquad \theta^{-2}(x) = -\frac{1}{x+1},$$

$$\theta^3(y) = \theta(y).$$

Nous avons donc les trois domaines

$$D\begin{cases} |x| \leqq 1 \\ |x+1| \leqq 3, \end{cases} \qquad D_1\begin{cases} |x+1| - |x| \leqq 0, \\ \frac{1}{3} \leqq |x|, \end{cases}$$

$$D_2\begin{cases} 1 \leqq |x+1|, \\ |x| - 3|x+1| \leqq 0. \end{cases}$$

La considération de ces régions, montre que leur intersection est la région du plan *intérieure* au cercle d'équation

$$|x+1| \leqq 3,$$

et *extérieure* aux deux circonférences

$$\frac{1}{3} \leqq |x|, \qquad |x| - 3|x+1| \leqq 0.$$

On note une amélioration sur la méthode classique qui indique simplement que les racines de l'équation envisagée se situent dans la circonférence d'équation

$$|x+1| \leqq 3.$$

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur l'impossibilité de la synthèse spectrale sur la droite.* Note de M. **Paul Malliavin**, présentée par M. Henri Villat.

Le contre-exemple construit montre que le problème de Beurling [1], Gelfand [2], Wiener [3] de synthèse spectrale dans l'algèbre des fonctions d'une variable, ayant une série de Fourier absolument convergente, admet une réponse négative.

Cette Note continue celle parue il y a quinze jours [4]. Les paragraphes sont numérotés à la suite et les notations conservées. On se propose de construire un contre-exemple au problème de synthèse spectrale sur le groupe des entiers Z. En 1947, M. Laurent Schwartz a donné [5] un contre-exemple pour R_3 et, par suite, pour R_n avec $n \geq 3$. Un contre-exemple sur Z fournit un contre-exemple sur R et, par suite, sur R_n quel que soit $n \geq 1$.

6. Proposition. — *On peut construire une fonction*

$$a(t) = \sum_1^\infty \beta_n \sin \lambda_n t, \qquad \sum |\beta_n| < \infty$$

et une suite δ_n; $\delta_n = O(1)$, *le spectre de* $\{\delta_n\}$ *étant contenu dans* $a^{-1}(0)$, *telles que*

$$\sum \beta_n^\star \delta_n \neq 0 \qquad (\beta_n^\star = \beta_n \text{ si } n > 0,\ \beta_n^\star = -\beta_{-n} \text{ si } n < 0).$$

Nous allons démontrer pour $\mathcal{L}_1(Z)$ l'analogue du lemme 3. On ne pourra plus maintenant choisir un système de variables aléatoires indépendantes $\langle g, g'_k \rangle$; le procédé consistera à utiliser une suite d'exponentielles très lacunaire $e^{i\lambda_k t}$ qui se comporteront comme des variables « presque indépendantes ». Posons

$$(6.1) \qquad b(t) = \sum_1^{+\infty} \alpha_k \sin \lambda_k t, \qquad \sum |\alpha_k| < \infty, \qquad \alpha_k \text{ réels}, \qquad |\alpha_k| < 1.$$

Notons par $d\mu_n(\xi)$ la mesure définie par

$$\int_0^{2\pi} \varphi(b(t))\, e^{-int}\, dt = \int \varphi(\xi)\, d\mu_n(\xi)$$

et par $p_n(u)$ la transformée de Fourier de $d\mu_n$:

$$p_n(u) = \int_0^{2\pi} \exp(iub(t) - int)\, dt.$$

On va démontrer que les $p_n(u)$ satisfont à la même évaluation que celle utilisée dans 3. On a

7. Lemme. — *Étant donné* ω, $0 < \omega < 1$, *on peut faire un choix conve-*

nable des α_k et des λ_k de telle sorte que

$$\log |p_n(u)| < -|u|^{\omega} + O(1)$$

uniformément en n.

Preuve. — Supposons une fois pour toutes, pour les commodités de notation, $u \geq 0$. Soit $\gamma(u)$ une fonction croissante, continue à gauche, à valeur entière, $\gamma(u) \to +\infty$, mais pouvant croître arbitrairement lentement. Soit q un entier fixé, posons

$$R_q = \sup \{ u ; \gamma(u) \leq q \}$$

et soit $\eta_{q,k}$ une suite décroissante telle que

$$\prod_{k=1}^{\infty} (1 + 2\eta_{q,k}) < 1 + e^{-R_q^{\omega}}. \tag{7.1}$$

Soit

$$P_{q,k}(\varphi, \psi) = \sum_{|n| \leq d} J_n(\varphi) e^{in\psi},$$

où $d = d_q(k)$ est tel que

$$\sum_{d < |n|} \sup_{|\varphi| < R_q} |J_n(\varphi)| < \eta_{q,k}. \tag{7.2}$$

De plus, q étant fixé $d_q(k)$ sera pris comme une fonction croissante de k. Un tel choix est possible car,

$$|J_n(x)| < \left| \frac{xe}{n} \right|^n \tag{7.3}$$

quels que soient x et n. (Cette inégalité résulte du fait que $|J_n(z)| < e^{|z|}$ et de l'inégalité de Schwarz appliquée à $|z| = \rho$, où ρ est choisi convenablement.)

Les polynomes $P_{q,k}$ étant déterminés on construit la suite λ_l en appliquant le procédé diagonal de Cantor. λ_k^0 sera la suite de tous les entiers > 0.

Supposons λ_k^{q-1} construite, la suite λ_k^q sera une suite extraite de λ_k^{q-1} de telle sorte que

$$\sum_{q \leq k < k_0} \lambda_k^q d_q(k) < \lambda_{k_0}^q \qquad \text{pour tous les } k_0 > q.$$

Si l'on pose $\lambda_k = \lambda_k^k$, alors dans le produit

$$\prod_{k \geq q} P_{q,k}(\alpha_k u, \lambda_k t)$$

chaque exponentielle sera obtenue d'une manière unique, c'est-à-dire que ce produit sera une série trigonométrique dont les coefficients seront de la forme

$$\prod_{k \geq q} J_{\theta(k)}(\alpha_k u),$$

θ étant une fonction à valeur entière, nulle sauf pour un nombre fini de valeur de k.

Posons

$$d_u(t) = \exp\left[iu \sum_{k \geqq \gamma(u)} \alpha_k \sin \lambda_k t\right]$$

et notons par $\| d_u \|_\infty$ le maximum du module des coefficients de Fourier de d_u. L'identité

$$\exp(iv \sin\psi) = \sum_{-\infty}^{+\infty} \mathrm{J}_n(v)\, e^{in\psi}$$

donne avec (7.1) et (7.2) que

$$\| d_u \|_\infty < e^{-u^\omega} + \sup_\theta \left| \prod_{k \geqq \gamma(u)} \mathrm{J}_{\theta(k)}(\alpha_k u) \right|.$$

(7.3) implique que

$$(7.5) \qquad | \mathrm{J}_n(v) | < r < 1$$

quels que soit n, v vérifiant $1/4 < | v | < 1/3$; d'où notant comme dans 3 par $\mathrm{N}(u)$ = nombre de α_k tels que $1/4 < | \alpha_k u | < 1/3$, on a

$$\| d_u \|_\infty < e^{-u^\omega} + e^{-\mathrm{N}(u) \log r}.$$

Prenant $\alpha_k = \mathrm{B} k^{-1/\omega}$, où B est une constante convenable on obtient

$$\| d_u \|_\infty < 2 e^{-u^\omega}.$$

Notons par

$$c_u(t) = \exp\left[iu \sum_{k < \gamma(u)} \alpha_k \sin \lambda_k t\right]$$

et $\| c_u \|_1$ la somme des modules des coefficients de Fourier de c_u. Alors on a, en appliquant (7.3) et le fait que $| \mathrm{J}_n(x) | < 1$,

$$\| e^{iv \sin\psi} \|_1 = \sum_{-\infty}^{+\infty} | \mathrm{J}_n(v) | < 4ev \qquad (v > 1),$$

d'où

$$\| c_u \|_1 < (4eu)^{\gamma(u)}$$

et, finalement,

$$| p_n(u) | < \| c_u \|_1 \, \| d_u \|_\infty < 2(4eu)^{\gamma(u)} e^{-u^\omega},$$

d'où, $\gamma(u)$ pouvant être fixé croissant arbitrairement lentement,

$$\log | p_n(u) | < -u^{\omega'} + \mathrm{O}(1) \quad \text{uniformément en } n \text{ pour tout } \omega' < \omega,$$

ce qui établit le lemme 7. La preuve de la proposition 6 s'achève comme en 4.

(1) *Congrès des Mathématiciens scandinaves*, 1938, p. 344-366 et *Acta Mathematica*, 77, 1945, p. 127-136.

(2) *Matematik Sbornik*, 51, 1941, p. 41-47.

(3) *Ann. Math.*, 33, 1932, p. 19.

(4) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1756.

(5) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 424.

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *L'évaluation explicite des expressions de Turán-Szegö.* Note de M. **Blagoj S. Popov**, présentée par M. Henri Villat.

M. Turán a donné récemment [1] une inégalité, relative aux polynomes $P_n(x)$ de Legendre, qui a été l'occasion d'assez nombreux travaux, ces dernières années [2], [3].

Elle s'écrit

$$\Delta_n(x) = [P_n(x)]^2 - P_{n+1}(x)P_{n-1}(x) \geq 0, \tag{1}$$

avec

$$n \geq 1, \qquad -1 \leq x \leq 1.$$

Le but de la présente Note est d'exposer une nouvelle démonstration de cette inégalité. C'est précisément l'évaluation explicite de l'expression $\Delta_n(x)$, d'où résulte (1) immédiatement.

La méthode peut être étendue à des polynomes plus généraux, ce que je me propose de faire voir aussi dans cette Note.

1. Partons de la relation

$$P_m(x)P_n(x) = \sum_{k=0}^{m} B_{m,n;k} P_{m+n-2k}(x),$$

où

$$B_{m,n,k} = \frac{A_{m-k}A_k A_{n-k}}{A_{m+n-k}} \frac{2m+2n-4k+1}{2m+2n-2k+1},$$

$$A_k = \frac{1.3\ldots(2k-1)}{k!}, \qquad A_0 = 1, \qquad m \leq n.$$

Nous obtenons

$$\Delta_n(x) = -\sum_{k=0}^{n} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} P_{2n-2k}(x)$$

$$= \frac{1}{2n+1} - \sum_{k=0}^{n-1} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} P_{2n-2k}(x).$$

Mais il n'est pas difficile de voir que

$$\sum_{k=0}^{n-1} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} P_{2n-2k}(x) \leq \sum_{k=0}^{n-1} \frac{B_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} = \frac{1}{2n+1},$$

$$(-1 \leq x \leq 1),$$

ce que nous donne l'inégalité mentionnée

$$\Delta_n(x) \geq 0, \qquad n \geq 1, \qquad |x| \leq 1.$$

2. En reprenant les notations d'une Note précédente [4], nous avons

pour la composition des dérivées des polynomes de Legendre la relation suivante :

$$\frac{d^r \mathrm{P}_m(x)}{dx^r} \frac{d^r \mathrm{P}_n(x)}{dx^r} = 2^r \sum_{k=0}^{m-r} \frac{\mathrm{A}_{m-k}^{-r} \mathrm{A}_{k,-r} \mathrm{A}_{n-k}^{-r}}{\mathrm{A}_{m+n-r-k}^{r}} \frac{(m+n-2r-2k)!}{(m+n-2k)!}$$

$$\times \frac{2m+2n-2r-4k+1}{2m+2n-2r-2k+1} \frac{d^r \mathrm{P}_{m+n-r-2k}(x)}{dx^r}$$

$$= \sum_{k=0}^{m-r} \mathrm{B}_{m,n;k}^{r,r} \frac{d^r \mathrm{P}_{m+n-r-2k}(x)}{dx^r} \qquad (n \geqq m \geqq r).$$

Formons l'expression

$$\Delta_n^r(x) = \left[\frac{d^r \mathrm{P}_n(x)}{dx^r}\right]^2 - \frac{d^r \mathrm{P}_{n+1}(x)}{dx^r} \frac{d^r \mathrm{P}_{n-1}(x)}{dx^r}.$$

On a

$$\Delta_n^r(x) = \sum_{k=0}^{n-k} \frac{(2r-1) \mathrm{B}_{n,n;k}^{r,r}}{(2n-2k-1)(n-r-k+1)} \frac{d^r \mathrm{P}_{2n-r-2k}(x)}{dx^r}.$$

Vu que

$$(2r-1) \sum_{k=0}^{n-r} \frac{\mathrm{B}_{n,n;k}^{r,r}}{(2n-2k-1)(n-r-k+1)} \frac{d^r \mathrm{P}_{2n-r-2k}(x)}{dx^r}$$

$$> \frac{1}{2^r r!} \left[\frac{2r+1}{2n+1} + (2r-1) \sum_{k=0}^{n-r-1} \frac{\mathrm{B}_{n,n;k}}{(2n-2k-1)(n-k+1)} \mathrm{F}_n(x)\right] > 0,$$

avec

$$\mathrm{F}_n(x) = \frac{\dfrac{d^r \mathrm{P}_{2n-r-2k}(x)}{dx^r}}{\dfrac{d^r \mathrm{P}_{2n-r-2k}(1)}{dx^r}} \qquad (|x| \leqq 1),$$

on trouve

$$\Delta_n^r(x) >, \qquad -\infty < x < \infty, \qquad n \geqq r \geqq 1.$$

(1) C'est par une lettre que M. Turán a communiqué son résultat à M. Szegö, *voir* aussi P. Turán, *Čas. pest. mat. fys.*, 75, 1950, p. 112-122.

(2) G. Szegö, *Bull. Amer. Math. Soc.*, 54, 1948, p. 401-405.

(3) G. Sansone, *Boll. Un. Mat. It.*, série III, Anno IV, 1949, p. 221-223.

(4) B. S. Popov, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 912.

(*Institut de Mathématiques, Skopje, Yougoslavie.*)

CALCUL DES PROBABILITÉS. — *Sur la probabilité pour qu'une série entière à coefficients aléatoires puisse être prolongée.* Note de M. **Salah Ahmad**, transmise par M. Georges Darmois.

On considère une série entière à coefficients aléatoires et l'on étudie la probabilité pour que cette série puisse être prolongée au-delà de son cercle de convergence.

Définitions :

1. Considérons la matrice d'éléments réels

$$T = \begin{pmatrix} a_1^1 & \dots & a_n^1 & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_n^1 & \dots & a_n^n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}$$

telle que $\lim_i a_i^k = 1$, $k = 1, 2, \ldots$; on dit qu'une série $\sum_{n=1}^{\infty} X_n$ de variables aléatoires (v. a.) est sommable (T) et de somme S si :

a. $\sum_k a_i^k X_k$ converge presque certainement (p. c.) pour $i = 1, 2, \ldots$;

b. $\lim_i \sum_k a_i^k X_k = S$ p. c.

2. Une suite $\{X_n\}$ de variables aléatoires est dite essentiellement divergente (e. d.), si on ne peut pas définir une suite de nombres certains $\{\lambda_n\}$ de sorte que

$$X_n - \lambda_n \underset{n}{\rightarrow} 0 \quad \text{p. c.}$$

Nous démontrons le théorème suivant :

Théorème. — *Soit $\{X_n\}$ une suite de v. a. (complexes) indépendantes, essentiellement divergentes, alors la série $\sum X_n z^n$ admet son cercle de convergence comme coupure p. c.*

On ne restreint pas la généralité en supposant que le rayon de convergence est égal à 1, car $\limsup_n \sqrt[n]{|X_n|}$ est p. c. égal à un nombre certain.

Supposons maintenant que le point M d'affixe $z = e^{i\theta}$ du cercle unitaire n'est pas singulier (un point M de ce cercle ne peut être que singulier p. c. ou régulier p. c.). Posons $z = r e^{i\theta}$, alors la série $\sum r_k^n X_n e^{in\theta}$ converge p. c. et $\lim_k \sum r_k^n X_n e^{in\theta}$ existe p. c. $\{r_k\}$ étant une suite qui converge vers 1 avec $r_k < 1$, $k = 1, 2, \ldots$; ce qui veut dire que $\sum X_n e^{in\theta}$ converge (T) :

$$T = \begin{pmatrix} r_1^1 & \dots & r_1^n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_n^1 & \dots & r_n^n & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots \end{pmatrix}.$$

On peut donc définir [1] une suite $\{\lambda_n\}$ telle que

$$X_n e^{in\theta} - \lambda_n \underset{n}{\to} 0 \quad \text{p. c.},$$

ce qui est absurde, d'où le théorème.

COROLLAIRES. — I. Nous avons démontré [2] directement le théorème suivant :

Soit $\Psi \equiv \{\Psi_n\}$ une suite de v. a. indépendantes (non pas nécessairement la même loi) telle que $|\mathrm{E}\,e^{i\Psi_n}| \leq \alpha < 1$, $n = 0, 1, 2, \ldots$, alors la série $\sum e^{i\Psi} z^n$ admet le cercle unitaire comme coupure p. c.

Il est facile de voir que ce théorème découle immédiatement du théorème ci-dessus.

II. *Si $\{X_n\}$ est essentiellement divergente alors on a*

$$\limsup_{b \to \infty} \frac{1}{b} \log \left| \sum_n \frac{b^n}{n!} X_n \right| = 1 \quad \text{p. c.}$$

En effet, M étant le point sur le polygone de sommabilité [3] de la série $\sum X_n z^n$ suivant la direction θ on démontre [3] que

$$|\mathrm{OM}| = \limsup_{b \to \infty} \frac{1}{b} \log \left| \sum_n \frac{b^n}{n!} X_n e^{in\theta} \right| \quad \text{p. c.}$$

mais comme $\sum X_n z^n$ admet le cercle unitaire comme coupure p. c. le polygone de sommabilité n'est autre que le cercle unitaire lui-même, ce qui prouve le corollaire.

III. *Si $\{X_n\}$ vérifie les conditions du théorème on ne peut pas détruire la singularité du cercle de convergence en y ajoutant une série entière à coefficients certains.*

Remarque. — M. É. Borel était le premier à prévoir [3] qu'une série entière « générale » admet son cercle de convergence comme coupure, en considérant que les arguments des coefficients de la série sont « arbitraires ». Notre théorème montre que même si les arguments ne sont pas arbitraires, mais bien déterminés, une série entière à coefficients aléatoires peut admettre son cercle de convergence comme coupure p. c. Il suffit pour voir cela de prendre $\{X_n\}$ essentiellement divergente avec X_n positive p. c. quel que soit n.

[1] J. MARCINKIEWICZ et A. ZYGMUND, *Studia Mathematica*, 7, 1938, p. 116.

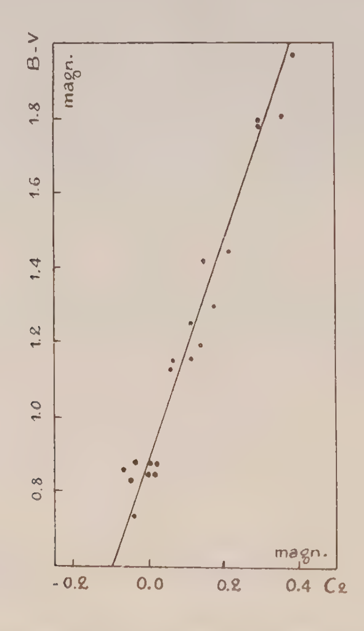
[2] SALAH AHMAD, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2574.

[3] É. BOREL, *Leçon sur les séries divergentes*, 2e éd., Gauthier-Villars, Paris, 1928, p. 165-174.

ASTROPHYSIQUE. — *Mesure photoélectrique des indices de couleur de 21 amas globulaires.* Note de MM. **Jean Dufay** et **Joseph-Henri Bigay**, présentée par M. André Danjon.

Les indices de couleur des amas globulaires, mesurés par les auteurs dans le système B-V de Johnson et Morgan s'accordent fort bien avec les indices C_2 de Stebbins et Whitford mais sont beaucoup plus sensibles à la couleur des amas. Celle-ci dépend surtout de l'absorption interstellaire et relativement peu du type spectral.

1. La connaissance précise des indices et des excès de couleur des amas globulaires présente un grand intérêt pour l'étude de l'absorption interstellaire. Les mesures classiques de Stebbins et Whitford [1] ont été faites en associant un filtre bleu et un filtre jaune à une cellule au potassium.



Elles portaient sur deux régions spectrales très voisines, empiétant largement l'une sur l'autre.

Il est aujourd'hui possible d'opérer sur des bandes spectrales plus étroites et plus écartées. Nous utilisons un photomultiplicateur cæsium-antimoine à 19 étages de Lallemand, relié à un millivoltmètre enregistreur par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance. Des diaphragmes circulaires de diamètres variés délimitent le champ utilisé au foyer Cassegrain du télescope de 81 cm d'ouverture de l'Observatoire de Haute-Provence. Une lentille, placée en arrière du plan focal, projette sur la photocathode une image du grand miroir, de manière à éclairer toujours la même aire de la surface sensible. Les filtres bleu et jaune utilisés sont presque identiques à ceux de Johnson et Morgan et une correction minime permet de ramener nos mesures à leur système B et V [2].

La densité optique de l'atmosphère au zénith est évaluée chaque nuit, pour les deux couleurs, suivant la méthode de Bouguer, en répétant fréquemment l'observation de trois étoiles de types spectraux différents, dont les magnitudes sont connues dans le système B et V. Les mesures sont ainsi ramenées au-dessus de l'atmosphère. Elles sont aussi naturellement corrigées de la luminance du ciel nocturne, observé chaque fois à côté de l'amas avec un diaphragme de même diamètre.

2. Pendant les mois de juillet 1956, 1957 et 1958, nous avons mesuré, avec plusieurs diaphragmes, les indices de couleur B-V de 21 amas groupés pour la plupart autour de la direction du centre galactique. Comme l'ont déjà noté Stebbins et Whitford, leur couleur varie généralement très peu avec le diamètre angulaire utilisé; toutefois nos mesures montrent que certains amas sont plus rouges vers le centre. Lorsque c'est le cas les B-V donnés dans le tableau ci-dessous se rapportent à un diamètre d'environ 1' de degré. Nous rappelons aussi les coordonnées galactiques approximatives l et b de chaque amas et le type spectral, quand il a été déterminé par Mayall [3] ou Morgan [4].

Amas.	l.	b.	B — V.	Spectre Mayall.	Spectre Morgan.
N. G. C. 6284...	326°	+ 9°	0,88	G 1	F 8
6304...	323	+ 5	1,29	G 3	G 3
6316...	325	+ 5	1,42		
6356...	334	+ 9	1,15	G 2	G 5
6440...	335	+ 2	1,97	G 3	G 3
6517...	347	+ 6	1,79	–	–
6522...	328	5	1,19		F 8
6528...	329	5	1,43		
6535...	355	+ 9	0,85		
6553...	332	— 5	1,80		
6624...	330	10	1,15	G 4	G 2
6638...	335	6	1,12	G 3	G 0-G 2
6712...	353	6	1,25	G 4	G 0-G 2
6715...	333	15	0,85	F 7	
6760...	3	— 5	1,78	–	
6779...	30	+ 8	0,88	F 5	
6864...	347	— 27	0,88	G 1	
6934...	20	20	0,74	F 9	
6981...	3	34	0,83	G 2	
7006...	32	21	0,86	F 1	
Anonyme [5].....	325	+ 1	(1,9 à 2,2)		

Les points ayant pour abscisses les indices de couleur C_2 de Stebbins et Whitford et pour ordonnées nos B — V se placent au voisinage d'une droite (*fig.* 1), dont l'équation, déterminée par la méthode d'Herzsprung [6], est

$$B - V = 2,805\, C_2 + 0,895 \text{ magnitude,}$$
$$\pm 0,131 \quad \pm 0,015 \quad \text{»}$$

L'accord entre les deux séries de mesures est très satisfaisant puisque la distance quadratique moyenne des points à la droite (normalement à celle-ci) est $\pm 0,026$. Mais les B—V sont 2,8 fois plus sensibles que les C_2 à la couleur des amas.

3. Des amas de types spectraux bien différents ont souvent des indices de couleur très voisins et, entre les mêmes types extrêmes (F 1 et G 4), l'amplitude de variation de B—V est environ trois fois plus grande pour les amas ($\sim 1,2$ magn) que pour des étoiles géantes non rougies ($\sim 0,4$ magn). L'absorption interstellaire influe donc beaucoup plus que le type spectral sur la couleur des amas globulaires.

A partir de la courbe d'absorption de Mlle Divan [7], on peut calculer la pente qu'aurait la droite $B - V = f(C_2)$ si l'absorption intervenait seule, en supposant que les mesures sont toutes faites en lumière monochromatique et portent sur les longueurs d'onde effectives relatives aux deux systèmes. On trouve 3,10, mais on sait que ce procédé ne donne qu'une assez grossière approximation [8].

L'ordonnée à l'origine de la droite de la figure 1 correspondrait, pour des géantes non rougies, au type G 7, alors que le type moyen des amas étudiés est voisin de G 0-G 2. Le rougissement est déjà sensible quand C_2 est nul. Pour des amas non rougis, on aurait, d'après Stebbins et Whitford, $C_2 = -0,08$, d'où $B - V = 0,67$ et cette valeur caractérise effectivement les étoiles G 2 en l'absence d'absorption. Nous pourrions donc prendre, en première approximation, comme excès de couleur la différence $E = (B - V) - 0,67$, mais il semble préférable d'attendre, pour fixer l'origine des excès de couleur, d'avoir mesuré les indices d'amas de différents types spectraux, situés loin du plan galactique.

(1) *Astrophys. J.*, 84, 1936, p. 132.
(2) *Ibid.*, 117, 1953, p. 313.
(3) *Ibid.*, 104, 1946, p. 290.
(4) *Publications Astronomical Society Pacific*, 68, 1956, p. 509.
(5) J. Dufay, P. Berthier et B. Morignat, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 478.
(6) *Annal. Sterrewacht Leiden*, 14, part 1, 1922, p. 5.
(7) *Annales d'Astrophysique*, 17, 1954, p. 456.
(8) R. Canavaggia, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 774.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Pour une nouvelle classification des éléments de la matière.* Note (*) de Mlle **Rose Aynard**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. J'envisage ici une nouvelle disposition des éléments de la matière, en tenant compte des faits expérimentaux et des théories existantes concernant leurs différentes propriétés et leur formation.

J'ai représenté (*fig.* 1) sur des couches transversales, la répartition périodique de 2; 2, 6; 2, 6; 2, 6, 10; 2, 6, 10; 2, 6, 10, 14 électrons. On pourrait grouper les atomes de façon concentrique sur ces couches, comme l'a déjà représenté Nicolas Morosoff (1953). Ici, j'ai représenté les éléments par leur numéro atomique pour simplifier la figure.

Compte tenu de la répartition périodique et de la remarque ci-dessus, je groupe alors les éléments de la matière comme le cortège électronique des atomes par couche de 2; 2, 6; 2, 6; 2, 6, 10; 2, 6, 10; 2, 6, 10, 14; 2, (6), 10, 14 et 1 éléments dans le sens *longitudinal*. (6) signifie que le groupe 6 est absent sur la dernière couche de cette représentation.

Avec cette disposition, on peut remarquer, dans le sens longitudinal, que les éléments neutres (ou à ionisation maximum) groupés par 2 et par 6 sont caractérisés par leurs électrons couplés des couches externes et que les éléments groupés par 10 (2, 8) et par 14 sont caractérisés par leurs électrons célibataires des couches internes. On remarque également que les éléments des deux premiers groupes sont ceux des espèces chimiques dites principales de la classification périodique et que les éléments des deux derniers groupes sont ceux des espèces chimiques dites secondaires de la classification.

2. On peut disposer également les éléments de la matière, en raison de leurs susceptibilités magnétiques croissantes ou décroissantes et selon des courbes analogues à celles de Lothar Meyer, mettant en évidence les périodicités des variations des volumes atomiques avec le numéro atomique. Les courbes de susceptibilité magnétique reproduisant cette périodicité sont connues pour un certain nombre d'éléments. Ici, j'ai extrapolé ces courbes pour les autres corps et n'ai représenté celles-ci sur la figure 1 que dans leurs cotes moyennes pour simplifier; cette représentation permet de tracer également les lignes de niveau transversales des périodicités.

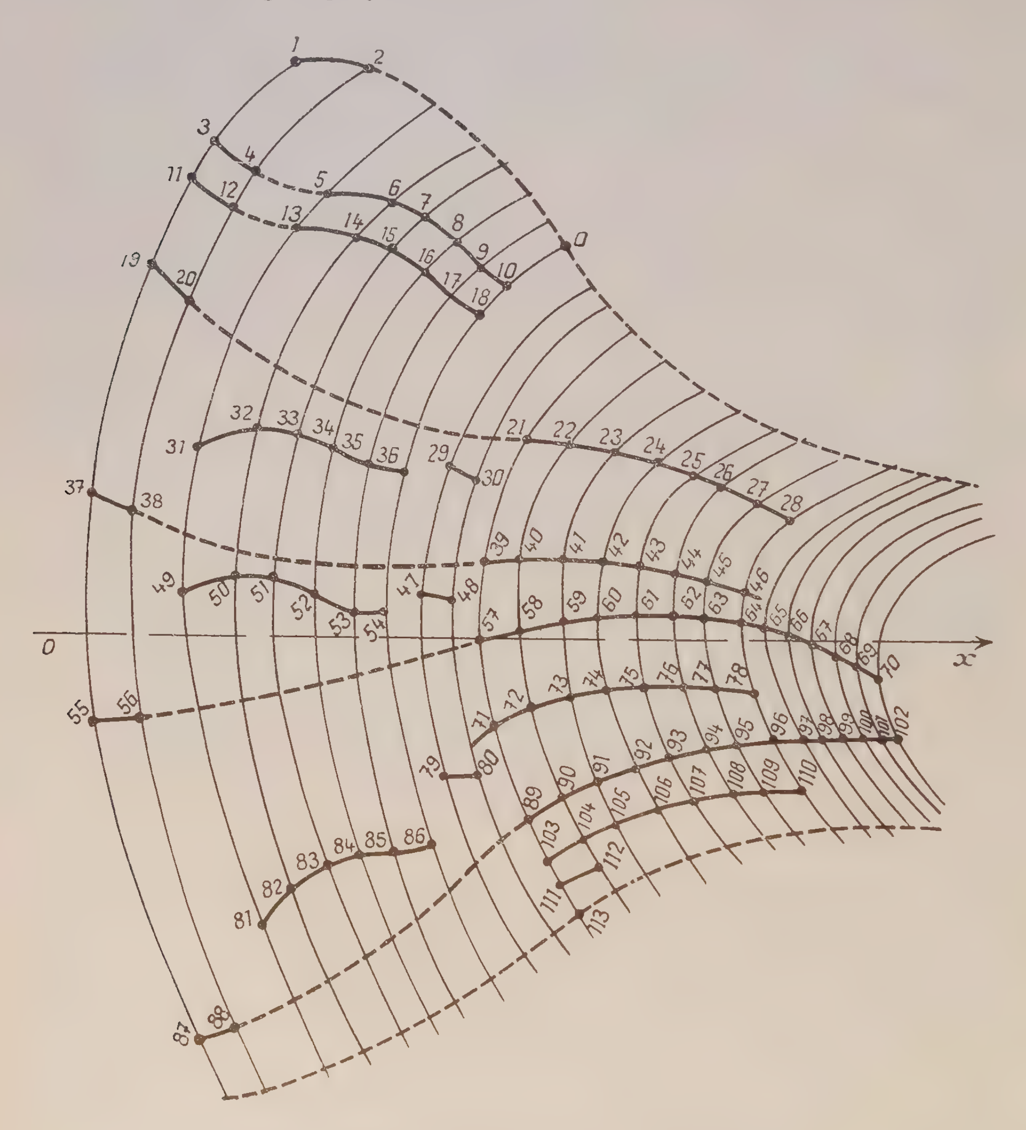
Dans cette figure, je suppose que les éléments sont groupés sur une surface hélicoïdale à pas décroissants avec les numéros atomiques croissants de l'extérieur vers l'intérieur autour d'un axe de direction $\overrightarrow{Ox}$.

3. On peut constater ainsi : 1° que le système ci-contre a deux parties distinctes séparées par les éléments des gaz inertes et le neutron;

2° que la première partie rassemble les corps diamagnétiques seule-

ment et correspond aux éléments groupés par 2 et par 6 dans le sens longitudinal du paragraphe 1, en raison des spins compensés;

3° que la deuxième partie rassemble les corps paramagnétiques et correspond aux éléments groupés par 10 (2, 8) et par 14 dans le sens longitudinal du même paragraphe, en raison des spins non compensés.



Les éléments représentés sur les courbes dans le sens longitudinal sont disposés en raison de leur susceptibilité magnétique.
Les courbes transversales sont les lignes de niveau des périodicités dia et para.

4. *Remarques.* — *a.* Dans la première partie où figure le groupe du carbone, on peut remarquer que les nos 3, 4, 5 sont à électropositivité décroissante et les nos 7, 8, 9 à électronégativité croissante; on voit que le no 6 correspond à la symétrie maximum du groupe (Counson).

b. Dans la deuxième partie, les éléments des métaux dits de transition

sont à susceptibilité magnétique maximum pour la répartition électronique de dissymétrie maximum (2, 8, 13) de l'ensemble du groupe (Mn^{++}, Fe^{+++}) (Travers). Les n°s 28, 46, 78 constituant la fin des trois groupes représentent bien, ici, par leur disposition, la limite minimum de susceptibilité magnétique comme on peut le constater expérimentalement.

c. Les lanthanides ou terres rares sont placés, ici, au voisinage de l'axe $\overrightarrow{Ox}$. Le n° 64 correspond au maximum de susceptibilité magnétique des électrons f et le n° 70, au minimum de susceptibilité magnétique des électrons f également.

d. Les actinides et les curides sont placés de la même façon, mais plus rapprochés de l'axe du système. On peut prévoir également le remplissage de la couche P saturée au n° 113. Ces dix éléments, du n° 103 au n° 112, sont analogues aux précédents, mais plus voisins encore chimiquement. Ils sont représentés ici, encore plus près de l'axe. Le n° 113 est au centre même du système; on peut remarquer, en effet, que la première partie rassemble, en moyenne, les éléments légers, la seconde partie, les éléments lourds, en moyenne, et que le centre de gravité est à peu près au centre du système.

e. Pour voir apparaître les électrons g, il faudrait que $Z = 122$, ce qui n'est guère probable (Allard). Ici, cela ne paraît également pas plausible.

5. *En résumé* : 1° Cette disposition groupe les éléments de la matière comme le cortège électronique des atomes, mais sur des couches dans le sens longitudinal par rapport à la répartition périodique que j'ai représentée sur des couches transversales d'électrons.

2° Dans ce volume défini par des couches transversales et longitudinales explicitées ci-dessus, les éléments se groupent en raison de leur nature magnétique en deux parties distinctes et selon le même ordre que ci-dessus dont l'une des parties correspond aux éléments diamagnétiques seulement et l'autre aux éléments paramagnétiques. Tous ces éléments s'ordonnent également en raison de leurs susceptibilités magnétiques croissantes ou décroissantes et dans le même ordre que ci-dessus.

Cette représentation met ainsi en évidence la parité des propriétés diamagnétiques et la disparité des propriétés paramagnétiques, ce qui permet une ordonnance des éléments de la matière par rapport à ces propriétés.

(*) Séance du 23 mars 1959.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Diffusion quasi élastique des nucléons rapides par les noyaux légers. Influence du potentiel complexe.* Note de Mme **Nadine Bessis**, présentée par M. Louis de Broglie.

La section efficace différentielle de diffusion quasi élastique (p, pn) et (p, 2p) des protons de 155 et 340 MeV a été calculée en tenant compte de la distorsion des ondes du proton incident et des deux nucléons émis par un potentiel nucléaire complexe. L'influence de cette correction sur le choix de la distribution en moments des nucléons du noyau cible est étudiée.

Les propriétés de la distribution en moments des nucléons dans les noyaux légers se manifestent dans la plupart des réactions d'énergies supérieures à 100 MeV. Des fonctions simples, convenablement choisies, ont permis de représenter ces distributions et d'obtenir alors un accord assez satisfaisant entre les sections efficaces de diffusion expérimentales ([1]), ([3]) et celles calculées en approximation de Born ([2]), ([4]). Cependant, dans une étude théorique récente ([5]), K. R. Greider a montré que la diffusion élastique nucléaire des ondes incidente et émise affecte sensiblement la valeur et la forme de la section efficace de diffusion du processus de pick-up et a donc une influence sur le choix de la distribution en moments des nucléons du noyau cible. Nous nous sommes proposée de faire une étude théorique analogue du processus de diffusion quasi élastique.

Désignons par $\Psi_a^{(+)}(\vec{r}_0, \vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_A)$ la fonction d'onde exacte de collision du problème, $\chi_a(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_A)$ et $\chi_b(\vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_A)$ les fonctions d'onde respectives des noyaux cible et résiduel, ε_a et ε_b leurs énergies, $\vec{p}$, $\vec{q}_0$, $\vec{q}_1$, les nombres d'onde des nucléons incident et émis de masse M, V_0 et V_1 l'interaction entre le noyau résiduel et les deux nucléons émis, V_{01} leur interaction mutuelle. L'amplitude de probabilité de transition du processus de diffusion quasi élastique s'écrit

$$T_{ba} = \langle e^{i\vec{q}_0.\vec{r}_0} e^{i\vec{q}_1.\vec{r}_1} \chi_b(\vec{r}_2, \ldots, \vec{r}_A) \,|\, V_0 + V_1 + V_{01} \,|\, \Psi_a^{(+)}(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_A) \rangle.$$

Une approximation consiste à remplacer dans T_{ba}, V_0 et V_1 par des potentiels nucléaires moyens indépendants des coordonnées des nucléons du noyau résiduel et, par des transformations opératorielles, introduire les fonctions d'onde $\Phi_0^{(-)}$ et $\Phi_1^{(-)}$ de diffusion élastique des nucléons émis par l'ensemble des nucléons du noyau résiduel, et $\Phi_p^{(+)}$ du nucléon incident par l'ensemble des nucléons du noyau cible. La section efficace correspondant à la détection d'un seul des deux nucléons émis s'écrit alors

$$\frac{d^2\sigma}{dE_0\, d\Omega_0} = \frac{M^3}{16\pi^5\hbar^6}\,\frac{q_0^2}{p} \int d\vec{q}_1 \sum_b |\langle \Phi_0^{(-)}\Phi_1^{(-)}\chi_b \,|\, V_{01} \,|\, \Phi_p^{(+)}\chi_a \rangle|^2\, \delta(q_1^2 - Q_{ba}^2)$$

avec

$$Q_{ba}^2 = p^2 - \frac{2M}{\hbar^2}(\varepsilon_b - \varepsilon_a) - q_0^2.$$

La bande d'énergie des états nucléaires finaux qui contribuent à la section efficace est supposée suffisamment étroite pour remplacer ε_b par sa valeur moyenne $\bar{\varepsilon}_b$ et effectuer la sommation $\sum_o$ en utilisant la propriété de fermeture de ces états. D'autre part, une solution approchée des fonctions de diffusion par un potentiel en puits carré complexe $\mathcal{V}_n$ est [5]

$$\Phi^{(+)}(\vec{r}) = \mathrm{N}\, e^{in\vec{q}.\vec{r}} \quad \text{pour } 0 < r < \mathrm{R}, \qquad \Phi^{(+)}(\vec{r}) = e^{i\vec{q}.\vec{r}} \quad \text{pour } r > \mathrm{R}$$

$$\mathrm{N} = e^{i(n-1)q\mathrm{R}}, \qquad n^2 = 1 - \frac{\mathcal{V}_n(\mathrm{E})}{\mathrm{E}},$$

R désigne le rayon nucléaire, $\Phi^{(-)}(\vec{r}) = \left[\Phi^{(+)}(-\vec{r})\right]^{\star}$.

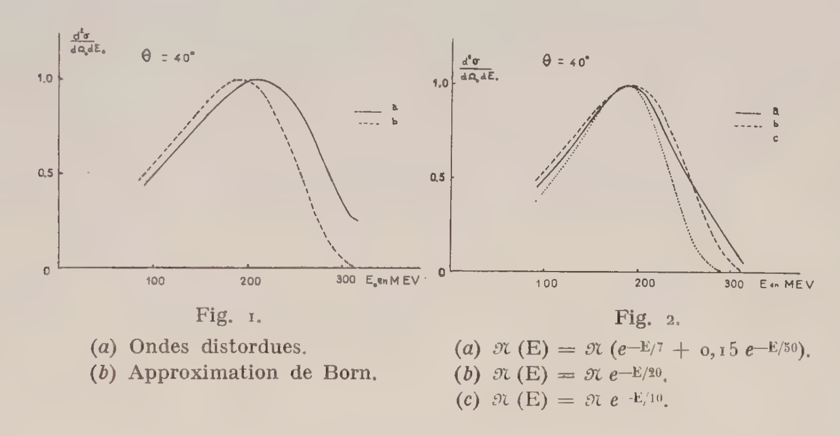


Fig. 1.

(*a*) Ondes distordues.
(*b*) Approximation de Born.

Fig. 2.

(*a*) $\mathcal{N}(\mathrm{E}) = \mathcal{N}\,(e^{-\mathrm{E}/7} + 0{,}15\, e^{-\mathrm{E}/50})$.
(*b*) $\mathcal{N}(\mathrm{E}) = \mathcal{N}\, e^{-\mathrm{E}/20}$.
(*c*) $\mathcal{N}(\mathrm{E}) = \mathcal{N}\, e^{-\mathrm{E}/10}$.

Considérant que la fonction d'onde $\chi_a(\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_\mathrm{A})$ tend rapidement vers zéro pour r_1 de l'ordre de R et que l'interaction V_{01} est à courte portée il paraît justifié de simplifier les calculs en remplaçant les fonctions $\Phi^{(\pm)}$ dans tout l'espace par leur valeur à l'intérieur du noyau. Après intégration et introduction de la distribution en moments $\mathcal{N}(k)$ des nucléons du noyau cible et de la transformée de Fourier $\mathcal{V}_{01}$ de l'interaction proton-nucléon nous obtenons

$$\frac{d^2\sigma}{d\mathrm{E}_0\, d\Omega_0} = \frac{\mathrm{M}^3}{16\pi^5\hbar^6}\,\frac{q_0^2}{p}\left|\mathcal{V}_{01}(n\vec{p} - n_0\vec{q}_0)\right|^2 \int d\vec{q}_1 \,|\mathrm{N}\mathrm{N}_0\mathrm{N}_1|^2\, \mathcal{N}(n\vec{p} - n_0\vec{q}_0 - n_1\vec{q}_1)\,\delta(q_1^2 - \mathrm{Q}^2).$$

Si l'on remplace les nombres complexes n, n_0, n_1, obtenus à partir des potentiels nucléaires par les valeurs réelles $n = n_0 = n_1 = 1$, cette formule redonne l'approximation de Born.

Ces résultats théoriques ont été appliqués à l'étude de la réaction $^{12}\mathrm{C}(p, 2p)^{11}\mathrm{B}$ pour des protons incidents de 155 et de 340 MeV [expériences de Cladis, Hess, Moyer [3]]. Nous avons considéré plusieurs formes de distributions en moments, les cas d'une interaction proton-nucléon de contact, gaussienne, et des angles de diffusions de 30 et 40°. Nous avons pris la valeur moyenne de $\bar{\varepsilon}_b - \varepsilon_a$ égale à 20 MeV et utilisé les valeurs du potentiel nucléaire complexe obtenues par A. Glassgold [6].

L'effet de la distorsion des ondes étant sensiblement le même pour tous les cas envisagés, nous avons seulement indiqué (*fig.* 1) le résultat correspondant à des protons incidents de 340 MeV, une interaction proton-nucléon de contact et une distribution en moments gaussienne : $\mathcal{N}(E) = \mathcal{N}\, e^{-E/20}$ des nucléons de ^{12}C. Nous avons normalisé les valeurs des maxima de la section efficace : le rapport des valeurs absolues montre que la distorsion des ondes correspond à un facteur de réduction de l'ordre de 0,035 à 155 MeV et de 0,065 à 340 MeV. On observe un déplacement du maximum vers les grandes énergies, en désaccord avec les résultats expérimentaux [5], et un élargissement de la forme du spectre du proton détecté. Un effet semblable d'élargissement est obtenu, en approximation de Born, à partir des distributions en moments comportant davantage de grands moments. Cependant l'ensemble de nos résultats, en approximation de Born (*fig.* 2), ou avec distorsion des ondes, montre que la forme du spectre d'un seul des deux nucléons émis est finalement assez peu sensible au choix des distributions en moments : un effet aussi sensible est obtenu, par exemple, en jouant sur la forme de l'interaction proton-nucléon.

Si donc l'influence du potentiel complexe joue en faveur des distributions comportant moins de grands moments, c'est-à-dire en meilleur accord avec la théorie du modèle en couche, il semble, néanmoins, que ce sont d'autres types d'expériences de diffusion quasi élastique avec, par exemple, détection en coïncidence des deux nucléons émis [7] qui permettront d'obtenir une meilleure information sur la forme de ces distributions.

(1) W. Sélove, *Phys. Rev.*, 101, 1956, p. 231.

(2) G. F. Chew et M. L. Goldberger, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 470.

(3) J. B. Gladis, W. N. Hess et B. J. Moyer, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 425; J. M. Wilcox et B. J. Moyer, *Phys. Rev.*, 99, 1955, p. 875.

(4) P. A. Wolff, *Phys. Rev.*, 87, 1952, p. 434.

(5) K. R. Greider (*Thèse*), *Radiation laboratory Berkeley*, 1958.

(6) A. Glassgold, *Rev. mod. Phys.*, 30, 1958, p. 419.

(7) H. Tyrén, P. Hillman et Th. A. Maris, *Nuclear Phys.*, 7, 1958, p. 1.

MÉTROLOGIE. — *Études sur la reproductibilité de la longueur d'onde de la radiation $2p_{10}$ — $5d_5$ du krypton 86, étalon proposé de l'unité de longueur.* Note de M. **Jean Terrien**, présentée par M. André Danjon.

Mesure des variations de la longueur d'onde avec le sens et l'intensité du courant, ou la pression du krypton, et extrapolation à pression et à courant nuls, afin d'atteindre la longueur d'onde non perturbée, qui semble définie avec une précision relative de 2.10^{-9}.

La radiation $2p_{10}$ — $5d_5$ du krypton 86, étudiée en 1957 au Bureau International des Poids et Mesures [1], [2] et dans d'autres laboratoires [2], a été proposée par le Comité Consultatif pour la Définition du Mètre [3], puis par le Comité International des Poids et Mesures en 1958, comme étalon fondamental de longueur : le mètre serait 1 650 763,73 fois la longueur d'onde dans le vide de cette radiation, lorsque les atomes émetteurs sont au repos et non perturbés. Or dans une lampe, les atomes sont perturbés et en mouvement, ce qui modifie la longueur d'onde de quantités que nous avons évaluées par des mesures interférentielles dont la précision est estimée à 2.10^{-9} en valeur relative.

La lampe utilisée était celle de E. Engelhard [4], tube à décharge électrique à cathode émissive, refroidie aux environs de 63° K. Elle est le plus souvent observée en bout du capillaire et excitée en courant continu; l'entraînement des atomes par les électrons provoque un effet Doppler-Fizeau qu'on mesure en inversant son signe par retournement de la lampe. D'après nos mesures, la radiation observée lorsque les électrons cheminent dans le capillaire en s'éloignant de l'interféromètre est déplacée vers le rouge de $\Delta\lambda$; le tableau I donne $\Delta\lambda/\lambda$ pour l'intensité de 16 mA.

Tableau I.

Température.....	58° K.	63° K.
Pression du krypton...........	0,004 mm Hg	0,030 mm Hg
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$........................	$16,5.10^{-9}$	11.10^{-9}

La valeur publiée par Engelhard est 15.10^{-9}, valeur qu'il a trouvée peu sensible aux variations de la pression du krypton et de la densité de courant.

La variation de longueur d'onde en fonction de l'intensité du courant de décharge est insensible entre 4 et 16 mA (densité de courant 0,05 et 0,2 $A.cm^{-2}$) lorsque la lampe est refroidie à 58° K; la longueur d'onde augmente de 1.10^{-9} entre 4 et 16 mA à 63° K; à 71° K, l'augmentation devient considérable, environ 12.10^{-9}.

La pression du gaz est la tension de vapeur du krypton condensé à la température de la paroi la plus froide, qu'on mesure avec un thermocouple étalonné. D'après la formule de Meihuizen [5], cette pression est 0,004 mm Hg à 58° K et 0,030 mm Hg à 63° K. De la première à la

seconde de ces pressions, la longueur d'onde augmente de $\Delta\lambda/\lambda = 2,8.10^{-9}$. Aux pressions plus élevées, le déplacement devient beaucoup plus important (environ 40.10^{-9} à 71° K, pour une pression de 0,36 mm Hg).

Après correction de l'effet Doppler lié au sens du courant, il semble légitime d'extrapoler pour connaître la longueur d'onde qui serait émise sans perturbation. Une courte extrapolation nous a conduits aux $\Delta\lambda/\lambda$ de la dernière ligne du tableau II, qui donnent l'excès de la longueur d'onde réellement produite sur la valeur extrapolée.

Ces résultats sont à comparer à ceux de W. Kösters et E. Engelhard [6], complétés et précisés récemment par E. Engelhard (communication privée), dont l'extrapolation est fondée sur des mesures faites à des pressions plus élevées du krypton (0,1 à 8 mm Hg) et à des densités de courant de 0,3 à 0,64 $A.cm^{-2}$, provoquant des déplacements 10 à 130 fois plus grands que ceux de nos expériences. Les corrections figurant au tableau II sont calculées d'après Engelhard pour les mêmes conditions que nos résultats. De plus, K. M. Baird nous a lui aussi fait connaître la formule d'extrapolation qu'il a déduite de ses expériences, et d'après laquelle nous avons calculé les valeurs inscrites au même tableau.

TABLEAU II.

Température	58° K.		63° K.	
Densité de courant	0,05 $A.cm^{-2}$.	0,2 $A.cm^{-2}$.	0,05 $A.cm^{-2}$.	0,2 $A.cm^{-2}$.
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ (Engelhard)	1.10^{-9}	$2,5.10^{-9}$	$3,5.10^{-9}$	9.10^{-9}
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ (Baird)	$0,5.10^{-9}$	1.10^{-9}	2.10^{-9}	$4,5.10^{-9}$
$\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ (B. I. P. M.)	$0,5.10^{-9}$	$0,5.10^{-9}$	3.10^{-9}	4.10^{-9}

Si l'on met à part les conditions d'excitation de la lampe où la pression et la densité de courant sont simultanément les plus fortes de ce tableau II, conditions faciles à éviter, on voit que malgré des méthodes d'extrapolation différentes, trois laboratoires parviennent à des corrections de longueur d'onde qui sont en accord à mieux que 2.10^{-9} de la valeur de cette longueur d'onde.

Il semble donc certain que l'étalon idéal proposé par le Comité International des Poids et Mesures est réalisable dès maintenant avec une reproductibilité garantissant à l'unité de longueur une précision de deux milliardièmes (2.10^{-9}), précision cent fois meilleure que celle de l'étalon actuel du mètre.

(1) J. TERRIEN, J. HAMON et T. MASUI, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 960.
(2) *Comité Consultatif pour la Définition du Mètre auprès du Comité International des Poids et Mesures, Procès-Verbaux*, 26-B, 1957.
(3) A. PÉRARD, *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1098.
(4) *Comité International des Poids et Mesures, Procès-Verbaux*, 23-A, 1952, p. 165.
(5) J. J. MEIHUIZEN, *Thèse*, Leiden, 1940.
(6) *Comité International des Poids et Mesures, Procès-Verbaux*, 22, 1950, p. 137.

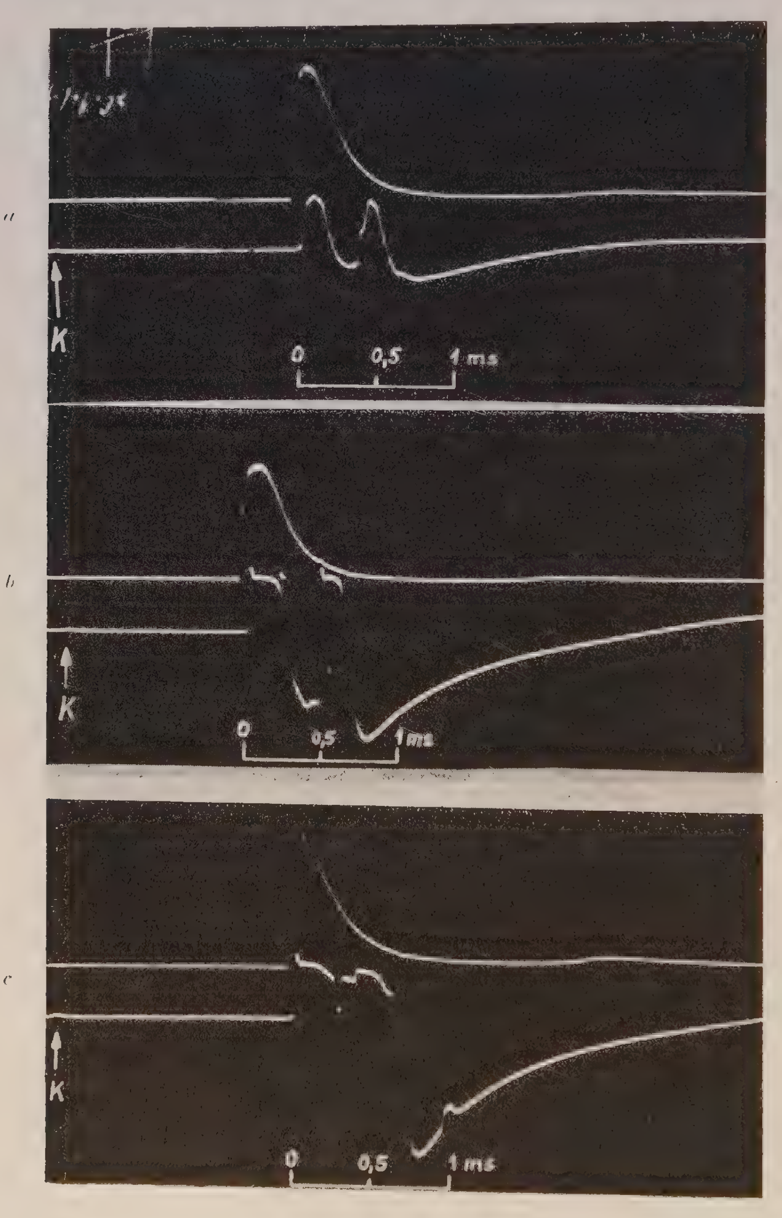
PYROTECHNIE. — *Émission d'ondes radioélectriques par des détonations.* Note (*) de M. **Bernhard Koch** [1], présentée par M. Georges Darrieus.

L'observation de parasites électriques, apparemment provoqués par certains phénomènes de détonation, sur des amplificateurs sensibles, nous a amené à supposer que ces détonations pourraient être la source d'un rayonnement électromagnétique de courte durée. En effet, on a mis en évidence, par une série d'essais, que les produits de détonation peuvent donner lieu à une émission radioélectrique. Nous avons utilisé un récepteur commercial réglé sur une fréquence de 24,1 MHz ($\lambda \simeq 12,4$ m). Cette fréquence choisie pour des raisons purement techniques, n'est d'ailleurs nullement privilégiée. Pour les premiers essais une antenne en T était placée à 8 m du sol et à $D = 16$ m de l'explosif, constitué par une charge sphérique de 750 g de tolite-hexogène 50 : 50, suspendue à 4 m du sol. Pour quelques essais, on a ajouté à la charge 10 % de poudre d'aluminium.

On a enregistré simultanément sur un oscillographe à deux spots le phénomène lumineux (courbe supérieure), et le phénomène radioélectrique (courbe inférieure). Malgré la distorsion du signal par la partie B. F. du récepteur on constate le synchronisme exact des deux phénomènes (la mise à feu se traduit sur la voie radioélectrique par un parasite très faible précédant le phénomène étudié de 1,5 ms environ indiqué par K), et la complexité et la variation du signal radioélectrique d'un essai à l'autre. La présence de la poudre d'aluminium provoque des différences appréciables par rapport à l'explosif «pur», tant en ce qui concerne le phénomène lumineux que l'émission radioélectrique.

Pour s'assurer de la nature et de l'origine du phénomène on a fait sauter des amorces nues dans les mêmes conditions expérimentales : à part le parasite très faible dû à l'amorçage, aucun signal n'a pu être décelé. Pour exclure la possibilité d'une influence éventuelle des charges libres sur le récepteur ou sur les câbles, on a débranché l'antenne du récepteur : aucun signal ne fut observé. En mettant le dispositif photoélectrique hors circuit, on s'est assuré enfin qu'il n'existait aucune diaphonie entre les deux circuits puisque le signal hertzien avait alors le même aspect. Tandis que, pendant ces essais l'antenne réceptrice se trouvait encore dans le champ d'induction du centre d'émission ($D/\lambda = 1,28$), une deuxième série d'essais a permis d'évaluer approximativement la puissance d'émission dans le champ de rayonnement : à une distance de 160 m de l'explosif ($D/\lambda = 13$), on a capté l'émission à l'aide d'une antenne en forme de tige verticale d'une longueur de 70 cm; en même temps la bande passante B. F. du récepteur a été élargie à 300 kHz. En remplaçant l'explosif par une antenne et un oscillateur étalonnés on pouvait évaluer la puissance émise par l'explosif. Une série de sept essais a fourni en moyenne, pour la composante pola-

risée verticalement, une puissance de crête de 80 μW avec une dispersion notable d'un essai à l'autre (entre 28 et 100 μW). Il en résulte une puissance de crête totale pour la radiation non polarisée (et incohérente) de



a. 750 g tolite-hexogène 50 : 50.
b. 750 g tolite-hexogène 50 : 50.
c. 750 g tolite-hexogène 50 : 50 + 10 % poudre d'aluminium.

l'ordre de 150 μW; en admettant une durée moyenne du signal de l'ordre de 0,5 ms on obtient en moyenne une énergie émise de 5 à 10.10^{-8} J. L'intensité du champ de rayonnement sur le récepteur pour la composante verticale est donc de l'ordre de 600 μV/m environ. Cette valeur

équivaut à une tension de crête de 250 à 300 μV sur une antenne de hauteur efficace d'environ 0,5 m. Le rapport signal/bruit de fond observé est de l'ordre de 50; cette valeur correspond assez bien au niveau du bruit de l'ordre de 5 μV observé à l'entrée.

Malgré l'étalonnage assez grossier de l'installation expérimentale, ces résultats suffisent déjà pour faire une comparaison avec l'émission thermique des gaz dans cette bande de fréquence : Prenons comme base de comparaison une sphère de gaz de 1 m de diamètre portée uniformément à 5 000° K (valeur probablement exagérée), la densité spectrale de radiation dans la bande passante du récepteur est alors donnée par la loi de Rayleigh-Jeans ($h_\nu \ll k\mathrm{T}$) : $\mathrm{I}_\nu\, d_\nu \simeq 3.10^{-20}$ W/cm². En admettant que la surface émet un rayonnement noir suivant la loi de Lambert il serait de l'ordre de 3.10^{-16} W, dans l'angle solide 2π. Les effets observés ne peuvent donc, en aucun cas, avoir une origine thermique. Il faut plutôt admettre, qu'à l'intérieur du volume ionisé, apparaissent des charges d'espace locales plus ou moins étendues probablement par suite de la mobilité différente des charges des deux polarités. Par suite de leur mouvement turbulent, des phases cohérentes pourraient être imposées aux oscillations de ces charges pendant de courts instants de la période d'émission, produisant ainsi des oscillations électromagnétiques cohérentes. La superposition statistique d'un grand nombre de telles oscillations élémentaires donne lieu à une impulsion électromagnétique composée d'une grande série de trains d'ondes incohérents entre eux. Il faut donc s'attendre à l'apparition d'un spectre électromagnétique continu, les oscillations propres du plasma ne possédant pas de fréquence bien déterminée à la suite des variations assez importantes de la densité électronique locale, hypothèse qui reste encore à vérifier expérimentalement.

(*) Séance du 1er avril 1959.

(1) Extrait de la Note technique du Laboratoire de recherches techniques de St Louis nº 23 *a*/50 du 30 novembre 1950. Après le dépôt de cette Note, d'autres auteurs ont traité un sujet analogue (H. Kolsky, *Nature*, 173, 1954, p. 77; Takakura, *Publ. Astron. Soc. Japan*, 7, 1955, p. 210; Keyes, Pound et Cook, *The Science of high explosives*, New-York, 1958, p. 159). Les résultats de nos essais, effectués d'ailleurs antérieurement, gardent tout leur intérêt, malgré le retard apporté à leur publication.

(*Laboratoire de Recherches techniques de Saint-Louis, Haut-Rhin.*)

SEMI-CONDUCTEURS. — *Photoconductivité du tellurure de zinc.* Note (*) de MM. **Yvan Simon** et **Julien Bok**, présentée par M. Jean Wyart.

La courbe de répartition du photocourant dans le spectre visible donne une mesure de la largeur de la bande interdite. L'augmentation de conductivité aux champs élevés peut être interprétée comme un phénomène d'ionisation par choc. Les échantillons étudiés sont des cristaux purs préparés par minéralisation.

L'étude des propriétés conductrices et optiques des composés II-VI, tels que les tellurures et les séléniures, faite sur des couches évaporées ne donne pas de résultats reproductibles [1]. Nous avons repris une méthode de chimie minérale qui, dans le cas particulier de ZnTe, permet d'obtenir des cristaux très purs et de dimension suffisante [2].

Préparation des cristaux. — ZnTe est préparé par fusion des éléments en proportions équimoléculaires, et purifié par volatilisation de Te ou Zn en excès, très facile ici. Porté ensuite au rouge vif dans un courant très

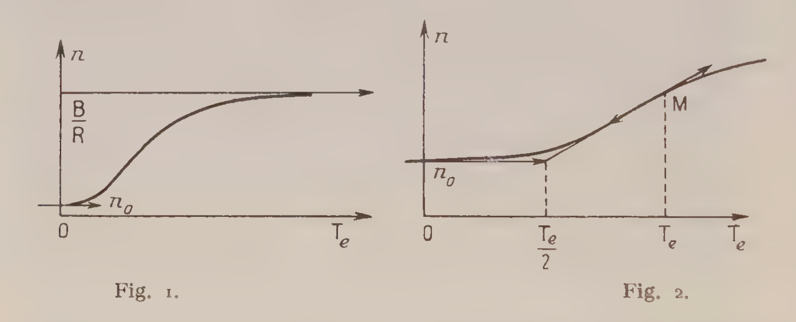


Fig. 1. Fig. 2.

lent, d'hydrogène, il cristallise dans les parties froides. C'est une minéralisation par l'hydrogène : $ZnTe + H^2 \rightarrow H_2Te + Zn$, en phase vapeur, et réaction inverse totale à froid. Les cristaux, rouges par transparence et par réflexion, ont un facies hexagonal et appartiennent au système cubique.

Mesures de conductivité. — Le cristal étudié a une résistance, à l'obscurité, de 50 MΩ, qui peut varier beaucoup avec l'éclairement. La courbe de répartition spectrale du photocourant présente un maximum très accusé pour une longueur d'onde correspondant à $h\nu = 2{,}08$ eV ($\lambda \simeq 6\,000$ Å). C'est une des mesures habituelles de la largeur de la bande interdite. Une seule autre mesure, à notre connaissance, a été faite pour ZnTe, d'après le spectre d'absorption de couches évaporées, et qui donne $E_g = 2{,}15$ eV [3].

Nous avons tracé plusieurs courbes de conductivité, à la température ambiante et pour des éclairements différents (lumière orange). Les mesures ont été faites en courant continu, jusqu'à des champs près de 2 000 V/cm, sans augmenter la température du cristal d'une façon appréciable. Les soudures en gallium, qui fond vers 30° C et reste facilement en surfusion, sont un bon moyen de contrôler la température.

Les courbes, en coordonnées logarithmiques, ont la même allure générale : la pente est 1 pour les champs faibles puis augmente visiblement. Cette augmentation de la conductivité peut être attribuée à un changement de mobilité, mais aussi plus vraisemblablement, à une variation du nombre de porteurs par ionisation des atomes du réseau.

Le fait que les courbes correspondant à des intensités très différentes soient parallèles, est encore une preuve que l'effet Joule est négligeable.

Essai de calcul de la température électronique à partir de l'ionisation par choc. — Soit un semi-conducteur intrinsèque (n électrons, p trous, $n = p$) avec simple recombinaison bande à bande. La mobilité des trous est supposée négligeable, ce qui est le cas de beaucoup de photoconducteurs.

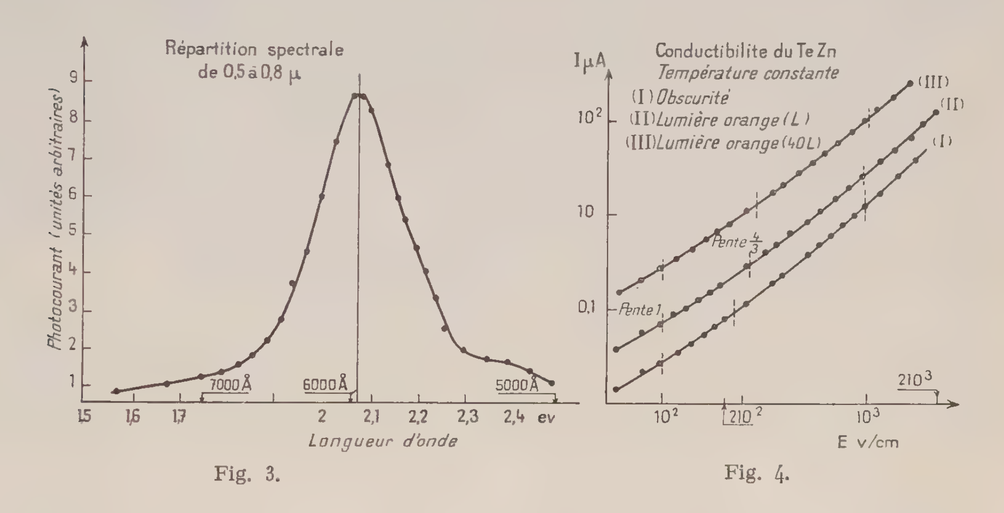


Fig. 3.

Fig. 4.

Pour une densité n d'électrons de conduction, nous prendrons une fonction de distribution des vitesses, du type Maxwell :

$$f = \mathrm{A}\, e^{-\frac{1}{2}\frac{mv^2}{k\mathrm{T}_e}} = \frac{n}{k\mathrm{T}_e}\, e^{-\frac{\mathrm{E}_c}{k\mathrm{T}_e}},$$

où T_e est un paramètre appelé température électronique ([4]) (électrons chauds).

A l'équilibre :

$$-\frac{dn}{dt} = \mathrm{R}np - \mathrm{B}n_\mathrm{I} - \mathrm{L} = 0,$$

où le premier terme est le taux de recombinaison, du type bimoléculaire. L est le taux de génération de paires électrons-trous, par exemple par un flux lumineux. Nous avons ajouté un terme supplémentaire dû à l'ionisation par choc des atomes du réseau, proportionnel au nombre d'électrons ayant une énergie cinétique suffisante $\mathrm{E}_c \geqq \mathrm{E}_i$, énergie minimum de création d'un nouveau porteur

$$n_i = n\, e^{-\frac{\mathrm{E}_i}{k\mathrm{T}_e}} \qquad \text{(queue de distribution).}$$

Le champ électrique restant constant, donc T_e ainsi que L (éclairement invariable), la valeur de n est la racine positive de l'équation du second degré :

$$Rn^2 - Be^{-\frac{E_i}{kT_e}} n - L = 0 \qquad (R, B, L > 0).$$

A la limite $T_e = 0$ et pour T_e faible (pratiquement $T_e = T$ réseau), par exemple en l'absence de champ électrique, $n = n_0$ donné par

$$Rn_0^2 - L = 0.$$

Pour T_e élevé :

$$n = \frac{B}{R} e^{-\frac{E_i}{kT_e}} \qquad \text{(somme des racines)}. \tag{1}$$

La courbe $n\,(T_e)$ est la fonction (1) translatée de n_0 pour tenir compte de la limite non nulle quand $T_e \to 0$. La tangente au départ est horizontale; $n = n_0$ jusqu'à une valeur de T_e assez élevée, et augmente ensuite.

Il y a un point d'inflexion M à $T_e = E_i/2k$; le point où la tangente d'inflexion coupe la tangente horizontale, $T = E_i/4k$, peut être pris comme valeur de coupure où apparaît le phénomène d'ionisation.

En prenant $E_i = E_g = 2{,}08$ eV, on trouve $T_e = 6\,000^\circ$ K.

On trouve une température électronique indépendante de n_0, fonction seulement de E_g ou d'une autre constante énergie d'ionisation. Ceci explique que les cassures des courbes de conductivité ont lieu aux mêmes valeurs (approximativement) des champs donc de T_e, quand l'éclairement fait varier l'intensité, c'est-à-dire n_0.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) BRAITHWAITE, *Proc. Phys. Soc.*, 64 B, 1951, p. 274.

(2) MARGOTTET, *Ann. scient. Ec. Norm. Sup.*, 8, 1879, p. 283.

(3) *Proc. Inst. Radio Engrs*, 43, 1955, p. 1836.

(4) BOK, *Comptes rendus de la Conférence de Bruxelles* (E. N. S., 1958).

MAGNÉTISME. — *Sur le calcul du coefficient d'aimantation diamagnétique des atomes libres.* Note de M. **Clément Courty**, présentée par M. Louis de Broglie.

Avec une constante d'écran déduite des énergies expérimentales de première ionisation des atomes, on peut calculer avec une bonne approximation leurs coefficient d'aimantation diamagnétique.

Dans son Ouvrage classique, Van Vleck [1] a calculé par la Mécanique ondulatoire le diamagnétisme apporté par chaque électron dans un atome. L'électron de l'hydrogène fait naître un coefficient atomique :

$$\chi_A = -N \frac{e^2}{6mC^2}\left[\frac{h^2}{4\pi^2 Z^2 e^2 m}\right]\left[\frac{5}{2}n^4 - \frac{3}{2}n^2(l+1) - \frac{1}{2}n^2\right]$$

qui, compte tenu des valeurs actuelles des constantes classiques qui y figurent, conduit à

$$(1) \qquad -10^6\chi_A = 0,79326\,\frac{n^2}{Z^2}\left[\frac{5n^2 - 3l(l+1) - 1}{2}\right],$$

n et l, nombres quantiques habituels de l'électron considéré; Z, numéro atomique de l'atome *libre.* (Dans ce cas particulier $n = 1$, $l = 0$, $Z = 1$, et $-10^6\chi_A = 2,384$ pas trop éloigné de la valeur bien connue de P. Pascal pour l'atome *combiné*, $-2,93.10^{-6}$.)

Dès que deux électrons contribuent au diamagnétisme ils interagissent et Slater [2] a introduit un effet d'écran, s, tel que, remplaçant Z^2 par $(Z - s)^2$, on puisse étendre le calcul à tous les atomes. Mais il a dû introduire aussi un nombre quantique principal effectif n' obéissant à $n'/n = 1/1$, $2/2$, $3/3$, $3,7/4$, $4,0/5$, $4,2/6$, et, finalement, on aurait de nos jours :

$$-10^6\chi_A = 0,79326\sum_Z \frac{(n')^2\left(n' + \frac{1}{2}\right)(n'+1)}{(Z-s)^2}.$$

D'un autre point de vue on sait que l'énergie de première ionisation, W_i, d'un atome, peut se représenter, quand on néglige l'interaction des électrons, par l'expression :

$$W_i = \frac{Z^2\,2\pi^2 me^4}{n^2h^2}.$$

Si l'on veut, comme Slater, tenir compte de cette interaction on peut introduire un effet d'écran, σ, de sorte que, remplaçant Z^2 par $(Z - \sigma)^2$, on ait toujours l'énergie associée à l'électron déplaçable. Cependant, dès que l'effet d'écran est introduit, on peut ne plus admettre que cette énergie représente une énergie d'ionisation, car le départ d'un électron peut modi-

fier les effets d'écran dans l'ion résiduel et introduire une réorganisation des énergies associées aux électrons de l'ion.

On peut pourtant donner à l'effet d'écran une autre signification et admettre l'expression ci-dessus avec $(Z - \sigma)^2$ en lieu et place de Z^2, même pour les énergies d'ionisation. Il en résulte aussitôt un calcul possible des constantes d'écran, toutes différentes de celles estimées par Slater et cela revient à utiliser un modèle d'atome à électrons indépendants qui va nous permettre de trouver une fonction représentative du diamagnétisme.

Admettons, en effet, que la configuration de chaque atome neutre soit un tout, stable, et que l'arrivée, dans le noyau, d'un proton supplémentaire et, dans le nuage électronique, d'un nouvel électron, ne modifie que légèrement la configuration électronique préexistante; il nous sera possible de trouver une fonction $\sigma = f(Z)$ qui donnera la constante d'écran attribuable à l'électron le plus mobile. Cette valeur de σ retranchée de Z dans l'équation (1) donnera le coefficient d'aimantation atomique. Pour l'hydrogène, par exemple, $\sigma = 0$, on retrouve la valeur de Van Vleck. Pour l'électron que l'hélium possède en plus nous aurions $\sigma = 0{,}6558$; pour l'autre, naturellement, $\sigma = 0$. Les deux diamagnétismes électroniques qui en résultent seraient respectivement $-1{,}318.10^{-6}$ et $-0{,}595.10^{-6}$ dont la somme $-1{,}913.10^{-6}$ est exactement le coefficient d'aimantation de l'atome d'hélium.

Malheureusement, il n'y a que cet élément qui s'accommode de l'effet d'écran σ. Pour tous les autres, les valeurs de σ sont trop fortes. On peut les corriger de manière à obtenir des valeurs de χ_A en accord avec l'expérience pour les atomes *libres*. Il suffit de remarquer, dans la représentation graphique $\sigma = f(Z)$, que toutes les fois qu'une nouvelle couche électronique apparaît, σ subit un brusque accroissement. Comme ces accroissements, ou « sauts d'écran » se manifestent lorsque la symétrie de la fonction d'onde attribuée aux électrons considérés varie (passage d'un électron *s* à un électron *p* ou *d*), en supprimant ces sauts d'écran on a une liste de constantes d'écran corrigées, σ_m, qui introduites dans l'équation (1), sans modifier *n*, donnent satisfaction, pour tous les atomes.

Tout se passe comme si l'élimination des sauts d'écran conduisait aux effets d'écran qu'on aurait si les fonctions d'onde de tous les électrons étaient de symétrie sphérique avec, précisément, le rayon *r* de Van Vleck [et aussi de Pauling [1']] donné par

$$r^2 = a_0^2 \frac{n^2}{(Z - \sigma_m)^2}\left[\frac{5}{2}n^2 - \frac{3l(l+1) - 1}{2}\right]$$

(a_0, rayon de l'atome d'hydrogène non excité).

Voici, par ce mode de calcul, les coefficients d'aimantation atomiques $-10^{-6}\chi_A$ de quelques éléments sûrement à l'état atomique et de

quelques anions, en limitant aux huit électrons les plus éloignés du noyau l'effet diamagnétique.

Atomes.	Valeurs expérimentales.				Calculées.	Anions.	Valeurs admises.	Calculées.
Hélium..	1,88 (3)	1,91 (4)			1,913	F^-	11	11,919
Néon...	6,66 (3)	7,65 (4)	6,75 (5)		7,167	Cl^-	26	25,943
Argon...	18,13 (3)	19,23 (4)	19,57 (5)	19,2 (6)	20,218	Br^-	36	36,261
Krypton.	28,02 (5)	29,2 (6)			30,005	I^-	52	51,495
Xénon..	42,40 (5)	44,1 (6)			44,600	[D'après Klemm (7)]		
Radon..		–			49,872			

Le calcul pour le mercure nous a donné $-33{,}558.10^{-6}$ alors qu'une récente mesure très précise conduit à $33{,}214.10^{-6}$ [Cohen (8)]. Sept électrons suffisent pour ce calcul.

(1) Van Vleck, *The Theorie of Electric and Magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, 1932.

(1') Pauling, *Proc. Roy. Soc.*, 114, 1927, p. 181.

(2) Slater, *Phys. Rev.*, 32, 1928, p. 349, et 36, 1930, p. 57.

(3) Hector et Wills, *Phys. Rev.*, 23, 1924, p. 209, et 24, 1924, p. 418.

(4) Havens, *Phys. Rev.*, 43, 1933, p. 992.

(5) Mann, *Z. Physik*, 98, 1936, p. 548.

(6) Abonnenc, *Comptes rendus*, 208, 1939, p. 986.

(7) Klemm, *Z. Anorg. allgem. Chem.*, 244, 1940, p. 377; 246, 1941, p. 347.

(8) Cohen, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 57 S.

(*Chaire de Chimie physique, Faculté des Sciences, Lyon.*)

ÉLECTROMAGNÉTISME THÉORIQUE. — *Critère d'unicité pour les solutions des équations de Maxwell.* Note (*) de M. **Paul Poincelot**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'objet du critérium est d'assurer l'unicité de la solution des équations de Maxwell sous les hypothèses suivantes : on considère des milieux linéaires, caractérisés, en particulier, par l'absence d'hystérésis diélectrique ou magnétique; on étudie le régime sinusoïdal causé par des sources qui sont, soit des doublets électriques ou magnétiques, soit des courants à la surface de solides parfaitement conducteurs, soit des courants étendus dans un volume borné, soit une onde plane. En chaque point, la conductibilité électrique est positive : $\sigma > 0$. Les obstacles sont représentés par des surfaces de discontinuité pour les grandeurs ε, μ ou σ, qui sont fonctions des coordonnées, mais non du temps.

Des équations de Maxwell, nous déduisons la relation de Poynting, exprimée en unités Giorgi rationalisées [1] :

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon E^2 + \mu \mathcal{H}^2) = -\sigma E^2 - \operatorname{div}(\vec{E} \wedge \vec{\mathcal{H}}). \tag{1}$$

Intégrons dans un volume V, limité par une surface S, où $\vec{E}$, $\vec{\mathcal{H}}$, ε, μ et σ sont continues, ainsi que leurs dérivées premières, et appliquons la formule d'Ostrogradsky :

$$\frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial t}\iiint_{(V)}(\varepsilon E^2 + \mu \mathcal{H}^2)\,dv = -\iiint_{(V)}\sigma E^2\,dv - \iint_{(S)}(\vec{E} \wedge \vec{\mathcal{H}}).\vec{dS}. \tag{2}$$

On montre facilement que l'intégrale de surface se met sous la forme

$$\iint_{S}(\vec{E} \wedge \vec{\mathcal{H}}).\vec{dS} = \iint_{(S)} E_t \mathcal{H}_t\,dS, \tag{3}$$

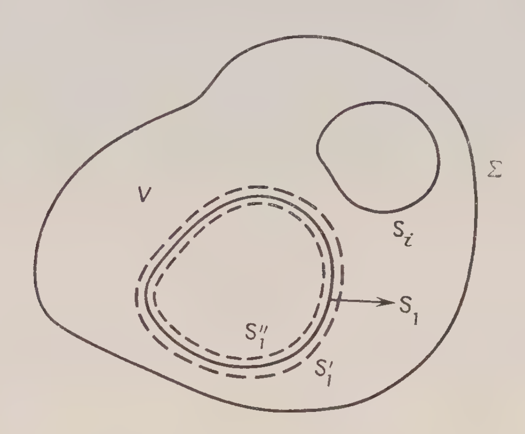
où E_t et $\mathcal{H}_t$ sont les composantes tangentielles des champs le long de S.

Considérons un volume V (*fig.* 1), comprenant des surfaces S_1, S_2, ..., et entouré par une surface Σ. Les surfaces S_1, S_2, ..., sont des surfaces de discontinuité pour ε, μ ou σ. Les sources sont, soit des doublets que nous entourons de surfaces infiniment petites, soit des courants le long de surfaces S_i infiniment conductrices, soit des courants étendus à l'intérieur de l'une des surfaces S_i, soit une onde plane.

Considérons la différence de deux solutions des équations de Maxwell : $\vec{E} = \vec{E}_1 - \vec{E}_2$, $\vec{\mathcal{H}} = \vec{\mathcal{H}}_1 - \vec{\mathcal{H}}_2$; $\vec{E}$ et $\vec{\mathcal{H}}$ satisfont à (2). Envisageons d'abord des surfaces continues, sans arête; respectons les conditions aux limites : le long des surfaces parfaitement conductrices, $E_t = 0$, (3) est nulle. Appliquons (2) à l'ensemble de deux surfaces infiniment voisines, S'_1 et S''_1,

situées de part et d'autre d'une surface S_1 (*fig.* 1), entourant un volume de conductibilité finie.

(3) sera nulle en vertu de la continuité des composantes tangentielles des champs; il en sera de même pour les surfaces infiniment petites entourant les doublets, le rayonnement secondaire demeurant fini en ces points. Enfin, repoussons Σ à l'infini et admettons que, le long de Σ, (3) tende vers zéro. Il suffira, par exemple, de satisfaire à la condition de rayonnement (Ausstrahlungsbedingung) [2] de Sommerfeld, ou que la



conductibilité finie σ introduise dans l'expression des champs un facteur exponentiel convenable. Sous ces conditions, nous avons, dans tout l'espace :

$$(4)\qquad \frac{\partial}{\partial t}\iiint_{(V)}(\varepsilon E^2+\mu\mathcal{H}^2)\,dv=-\iiint_{(V)}\sigma E^2\,dv.$$

Considérons des champs à variation sinusoïdale :

$$(5)\qquad E=f(x,y,z)\sin[\omega t-\varphi_1(x,y,z)],\qquad \mathcal{H}=g(x,y,z)\sin[\omega t-\varphi_2(x,y,z)].$$

Nous aurons

$$(6)\qquad \iiint_{(V)}(\varepsilon f^2\cos 2\varphi_1+\mu g^2\cos 2\varphi_2)\,dv\sin 2\omega t$$
$$-\iiint_{(V)}(\varepsilon f^2\sin 2\varphi_1+\mu g^2\sin 2\varphi_2)\,dv\cos 2\omega t=-\iiint_{(V)}\sigma E^2\,dv\leq 0.$$

Cette inégalité s'écrit $A\sin 2\omega t+B\cos 2\omega t\leq 0$. Elle ne peut être satisfaite que pour $A\equiv B\equiv 0$; d'où $E\equiv 0$. Il résulte des équations de Maxwell $\mathcal{H}\equiv 0$, car nous éliminons les champs constants. Le même raisonnement s'étend aux surfaces qui présentent des arêtes; en vertu de la condition (Kantenbedingung) [2] imposée par MM. Bouwkamp et Meixner, les intégrales de (2), prises dans des volumes infiniment petits entourant les arêtes, sont nulles. On en déduit l'unicité de la solution. Mêmes considérations pour l'onde plane si les conditions pour E_i et $\mathcal{H}_i$ sont vérifiées,

sur les surfaces S_i et à l'infini, pour le rayonnement secondaire des obstacles.

Enfin, dans mainte application, on fait $\sigma = 0$. Pour assurer l'unicité, il y aura lieu de résoudre le problème d'abord en faisant partout $\sigma > 0$, puis de vérifier que le point $\sigma = 0$ n'est pas un point singulier pour la solution.

Remarquons qu'il suffit que les conditions aux limites soient vérifiées, soit par E_t, soit par $\mathcal{H}_t$, tandis que, pour les besoins pratiques des calculs, on fait généralement intervenir les deux champs.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) J. A. Stratton, *Electromagnetic Theory*, 1re éd., chap. IX, § 9.2, p. 486, Uniqueness of solution.

(2) P. Poincelot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3324; 247, 1958, p. 2312.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Un compensateur de puissance fluctuante.* Note (*) de MM. **Max Teissié-Solier** et **Pierre Lalangue**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs présentent un dispositif qui permet d'obtenir le fonctionnement en régime équilibré d'un réseau triphasé alimentant un circuit triphasé dissymétrique ou même un circuit monophasé.

Dans un circuit triphasé équilibré, en régime permanent de tensions et de courants, la puissance est constante; il n'en est pas de même ni en monophasé, ni dans un circuit triphasé déséquilibré. L'expression de la puissance comporte alors la somme de deux termes :

l'un constant, constituant la puissance apparente;

l'autre, de pulsation double de celle du réseau, dénommé puissance fluctuante.

Cette dernière est d'ailleurs en triphasé directement liée au déséquilibre des tensions et des courants et apparaît ou disparaît avec ce déséquilibre.

Considérons le cas d'un circuit triphasé géométriquement déséquilibré, alimenté par un système direct de tensions symétriques. Soient en notations complexes, V, a^2V, aV ces trois tensions; si aucune liaison n'existe avec le neutre, les trois courants aboutissant à ce circuit, s'exprimeront de leur côté, à partir de leurs composantes symétriques I_d et I_i, par

$$I_1 = I_d + I_i, \qquad I_2 = a^2 I_d + a I_i, \qquad I_3 = a I_d + a^2 I_i.$$

Considérant ces valeurs, on obtient successivement pour les puissances apparente S et fluctuante $\mathfrak{P}$:

$$S = 3 V \check{I}_d, \qquad \mathfrak{P} = 3 V I_i,$$

$\check{I}_d$ étant la valeur conjuguée de la composante directe I_d.

C'est pour assurer l'alimentation d'un circuit triphasé géométriquement déséquilibré tout en conservant sur cette alimentation un système de tensions et de courants symétriques que le compensateur de puissance fluctuante a été conçu.

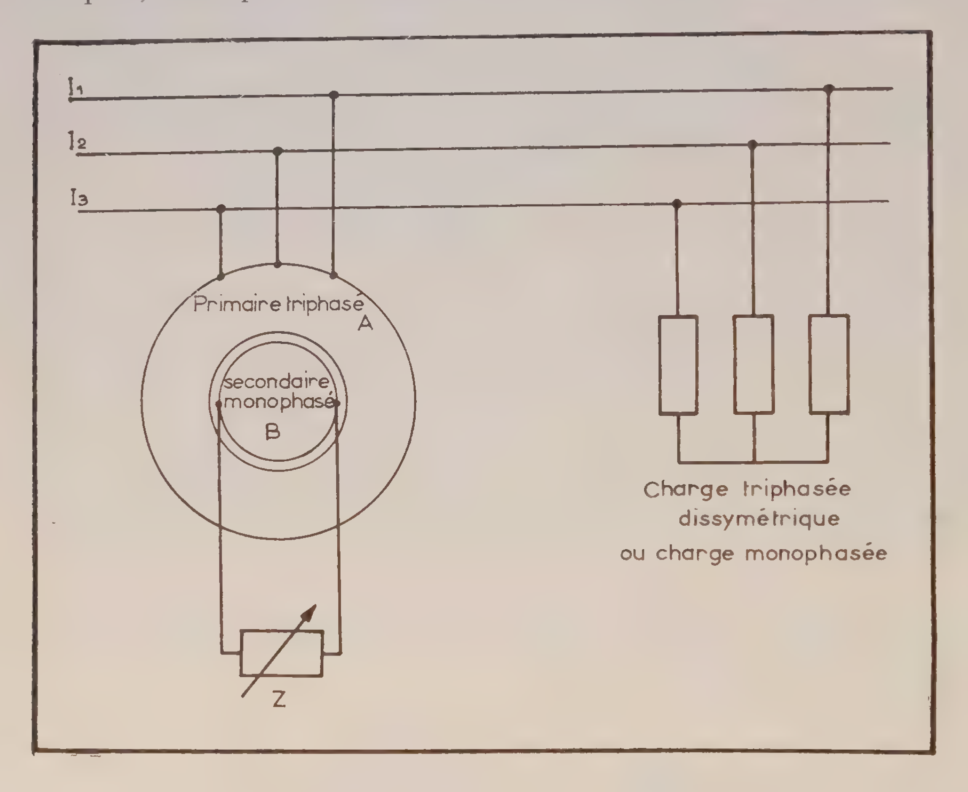
Ce compensateur est constitué par deux armatures statiques cylindriques concentriques et coaxiales. La première A supporte un enroulement triphasé symétrique relié en dérivation aux bornes du circuit triphasé géométriquement déséquilibré qu'on veut alimenter, à partir d'un réseau triphasé auquel on désire conserver un régime de fonctionnement équilibré. La deuxième armature B supporte un enroulement monophasé dont les extrémités sont fermées sur un élément Z d'impédance variable, ne consommant pas de puissance active, une self-inductance variable, par exemple.

Ainsi réalisé, le compensateur permet de superposer au système déséquilibré formé par les courants alimentant le circuit d'utilisation, un autre

système triphasé déséquilibré mettant en jeu de la puissance fluctuante.

On conçoit en effet que la puissance fluctuante correspondant au circuit monophasé alimenté par l'armature secondaire B se retrouve, aux pertes près, dans le fonctionnement de l'armature triphasée A du primaire du compensateur.

Or, par réglage de la valeur de la self-inductance Z d'une part et de la position de l'armature secondaire B par rapport à celle A du primaire d'autre part, il est possible d'obtenir une puissance fluctuante capable de



compenser celle qui apparaît sur le réseau alimentant le primaire. Ce réseau fonctionne alors en régime équilibré.

En d'autres termes, l'utilisation du compensateur ci-dessus décrit permet de superposer au système de courants triphasés déséquilibrés fourni par le réseau, par suite de la charge dissymétrique qui lui est imposée, un deuxième système triphasé déséquilibré présentant une composante inverse de même module que celle du premier, mais en opposition de phase avec celle-ci.

L'emploi du compensateur apparaît particulièrement intéressant lorsqu'on désire alimenter, à partir d'une ligne triphasée à laquelle on veut conserver un régime équilibré, un récepteur monophasé.

Les propriétés du compensateur proposé, ont été vérifiées en utilisant un transformateur à champ tournant triphasé de spécifications suivantes : primaire 220 V entre phases, puissance apparente : 2 600 VA,

secondaire 220 V. Le primaire étant branché sur le réseau triphasé, deux phases du secondaire reliées en série constituaient un enroulement monophasé aux bornes duquel était branchée une self-inductance variable. D'autre part, le réseau triphasé alimentait par deux fils de phase, un circuit monophasé d'impédance variable et de facteur de puissance unité. Les résultats obtenus dans ces conditions sont résumés dans le tableau ci-dessous :

Circuit monophasé.		Réseau triphasé sans compensateur. — Courant par phase (A).			Réseau triphasé avec compensateur. — Courant par phase (A).		
Tension (V).	Courant I(A).	I1.	I2.	I3.	I1.	I2.	I3.
220	2,65	2,65	0	2,65	3,6	3,6	3,6
219	3,5	3,5	0	3,5	4,4	4,4	4,4
221	4,4	4,4	0	4,4	5,1	5,1	5,1
223	5,7	5,7	0	5.7	6,3	6,3	6,3

Ils montrent l'efficacité du compensateur proposé. On doit enfin noter que si l'impédance variable Z aux bornes de B est constituée par une capacité, le dispositif, tout en permettant d'assurer un régime équilibré du réseau triphasé d'alimentation, améliore le facteur de puissance du circuit monophasé.

(*) Séance du 23 mars 1959.

ÉLECTROTECHNIQUE. — *Sur le calcul du couple du moteur diphasé.* Note (*) de MM. **Jean Lagasse** et **Pierre Paillère**, transmise par M. Charles Camichel.

Les auteurs déterminent par une méthode analytique faisant intervenir la théorie des composantes symétriques, les principales grandeurs caractéristiques du fonctionnement des moteurs diphasés, en particulier l'expression du couple de ce type de machine.

Un moteur diphasé peut être considéré comme un cas particulier d'un moteur tétraphasé dont les quatre phases sont alimentées par les tensions déséquilibrées V_1, V_2, V_3, V_4.

Nous pouvons remplacer le système de ces quatre tensions par quatre nouveaux systèmes de tensions V_0, V_b, V_i, V_d définies par la relation

$$\begin{bmatrix} V_1 \\ V_2 \\ V_3 \\ V_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & +j & -j \\ 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -j & +j \end{bmatrix} \times \begin{bmatrix} V_0 \\ V_b \\ V_i \\ V_d \end{bmatrix} \tag{1}$$

et qui constituent respectivement les systèmes homopolaire, bipolaire, inverse et direct (*fig.* 1).

Par raison de symétrie, les couples dus aux systèmes homopolaire et bipolaire sont nuls, de sorte que le couple du moteur tétraphasé se réduit en définitive à

$$C = C_d + C_i. \tag{2}$$

Or, nous savons que le couple d'une machine d'induction polyphasée alimentée par un système équilibré de tensions, a pour expression

$$C = \frac{1}{2\pi N}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{L}_1}\right)^2 |V|^2 \frac{r_2 g}{r_2^2 + (N_2\omega)^2 g^2}. \tag{3}$$

Dans cette formule :

N, désigne la vitesse de synchronisme en tours par seconde;

$\mathfrak{M}/\mathfrak{L}_1$, le rapport de la mutuelle inductance à l'inductance cyclique primaire;

$|V|$, le module de la tension par phase;

r_2, la résistance par phase du secondaire;

$N_2\omega$, la réactance des fuites totales ramenées au secondaire;

ω, la pulsation des tensions d'alimentation;

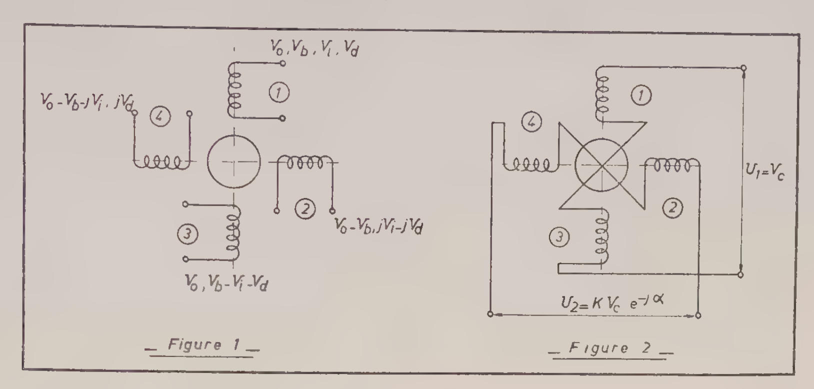
g, le glissement.

Nous en déduisons l'expression du couple du moteur tétraphasé :

$$C = \frac{r_2}{2\pi N}\left(\frac{\mathfrak{M}}{\mathfrak{L}_1}\right)^2 \left\{ \frac{\frac{N-N'}{N}|V_d|^2}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\left(\frac{N-N'}{N}\right)^2} - \frac{\frac{N+N'}{N}|V_i|^2}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\frac{N+N'}{N}} \right\}. \tag{4}$$

Conformément à la figure 2, nous pouvons dire qu'un moteur diphasé est équivalent à un moteur tétraphasé pour lequel on peut poser

$$V_3 = -V_1, \qquad V_4 = -V_2.$$



_ Figure 1 _   _ Figure 2 _

Dans ces conditions,

$$V_0 = 0, \qquad V_b = 0, \qquad V_d = \frac{1}{2}(V_1 + jV_2), \qquad V_i = \frac{1}{2}(V_1 - jV_2)$$

et en posant

$$V_1 = \frac{V_c}{2} = \frac{U_1}{2}, \qquad V_2 = K\frac{V_c}{2}e^{-j\alpha} = \frac{U_2}{2},$$

on obtient alors l'expression générale du couple du moteur diphasé :

$$(5) \qquad C = \frac{r_2}{32\pi N}\left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \left\{ \frac{[\,|U_1|^2 + |U_2|^2 + 2\,|U_1|.|U_2|\sin\alpha\,]\dfrac{N - N'}{N}}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\left(\dfrac{N - N'}{N}\right)^2} - \frac{[\,|U_1|^2 + |U_2|^2 - 2\,|U_1|.|U_2|\sin\alpha\,]\dfrac{N + N'}{N}}{r_2^2 + (N_2\omega)^2\left(\dfrac{N + N'}{N}\right)^2} \right\}.$$

D'où l'on déduit la valeur du couple au démarrage :

$$C_D = \frac{r_2}{8\pi N}\left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{|U_1|\,|U_2|\sin\alpha}{r_2^2 + (N_2\omega)^2} \qquad \left(\text{maximum pour } \alpha = \frac{\pi}{2}\right).$$

Dans le cas de moteurs diphasés d'asservissement nous faisons l'hypothèse toujours vérifiée dans la pratique que

$$\frac{N_2\omega}{r_2} \ll 1, \qquad \alpha = \frac{\pi}{2}.$$

Alors

$$C = \frac{1}{16\pi N}\left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{|V_c|^2}{r_2}\left[2K - (1 + K^2)\frac{N'}{N}\right],$$

soit en posant

$$\Gamma = \frac{1}{32\pi N}\left(\frac{\mathcal{M}}{\mathcal{L}_1}\right)^2 \frac{|V_c|^2}{r_2},$$

$$C = 2\Gamma\left[2K - (1 + K^2)\frac{N'}{N}\right].$$

Dans ces conditions, l'équation différentielle régissant le fonctionnement du moteur a pour expression

$$J\frac{d^2\theta}{dt^2}+\left[A+\frac{\Gamma(1+K^2)}{\pi N}\right]\frac{d\theta}{dt}=4\Gamma K.$$

Le frottement visqueux du moteur est donc une fonction du carré de la grandeur de commande K.

La méthode que nous venons d'exposer est absolument générale et applicable à tous les types de moteurs à phases multiples, à la seule condition de se placer dans l'hypothèse d'enroulements présentant tous la même impédance. Dans cette dernière condition, la théorie exposée s'applique rigoureusement. Certains constructeurs fabriquent cependant des moteurs d'asservissement dont les impédances des enroulements statoriques sont très différentes. La méthode de calcul exposée ne peut alors être étendue à ce type de machines et il deviendrait alors nécessaire, de faire intervenir les applications de la théorie des composantes symétriques au cas des réseaux de constitution dissymétrique.

(*) Séance du 6 avril 1959.

PHOTOGRAPHIE ÉLECTRONIQUE. — *Quelques résultats obtenus avec la photographie électronique par comptage des traces d'électrons.* Note de MM. **André Lallemand, Maurice Duchesne, Lazare Goldzahl, Jean Duflo** et **Jean Banaigs**, présentée par M. André Danjon.

Par comptage des traces d'électrons la photographie électronique permet un gain en sensibilité de l'ordre de 10 000 par rapport à la photographie classique sur plaque 103-0 Kodak.

L'un de nous a proposé, pour enregistrer une image photographique, de remplacer l'action directe des photons sur l'émulsion photographique par l'action, après accélération, des photoélectrons libérés par effet photoélectrique (1).

Cette méthode a été développée et utilisée en Astronomie (2). Au cours de ces expériences la durée du temps de pose était de quelques minutes à une demi-heure et le gain en sensibilité, par rapport aux meilleures plaques photographiques, était de 50 à 100. La détection de l'image électronique, enregistrée sur émulsion particulièrement sensible aux électrons, était faite par évaluation ou mesure de la densité.

Un photoélectron accéléré par une différence de potentiel suffisante produit dans certaines plaques nucléaires (Ilford G5 ou NT2A Kodak par exemple) une trace qui, avec un grossissement convenable, est parfaitement reconnaissable. Il nous est donc apparu qu'il devait être possible par comptage des traces d'électrons de détecter l'image électronique fournie par un flux de lumière très faible.

Cette méthode, applicable seulement si le nombre de photoélectrons n'est pas trop grand, est limitée par le voile (ou ensemble des grains développés en dehors des trajectoires), par les traces de particules déjà existantes dans l'émulsion et pouvant être confondues avec celles des photoélectrons, et, par le fait que la couche photoélectrique, même dans l'obscurité et à très basse température, émet spontanément des électrons. Une plaque trop vieille ou soumise à un flux d'électrons parasites pendant une durée trop longue, 30 mn par exemple, ne permet pas de détecter par cette méthode des très faibles flux lumineux. Par contre, pour des temps de pose de courte durée, et avec des plaques récemment coulées, la méthode du comptage permet un gain de sensibilité beaucoup plus grand que celui obtenu par la mesure de la densité. Nous nous somme proposé de déterminer quel était actuellement le gain en sensibilité qu'on pouvait espérer obtenir par cette méthode.

L'appareil utilisé est le même que celui employé en Astronomie (3). On forme l'image d'une mire de Foucault de 200 μ de pas sur la photocathode; la tension d'accélération est de 26 kV; le grandissement électronique est 0,8; l'image électronique est enregistrée sur plaque Ilford G5 pendant

une durée de 1 s et de 1/10e de seconde. Pour évaluer le gain obtenu, la même mire est projetée, dans les mêmes conditions, sur une plaque photographique 103 O Kodak Rochester pendant une pose d'une durée de 100 s. Un écran coloré (Wratten 49 C 4) a été placé devant la source lumineuse de façon à n'utiliser que des photons dont la longueur d'onde se place dans la région du spectre où la plaque photographique est remarquablement sensible.

Les résultats obtenus sont illustrés par les figures 1, 2, 3 et 4. La figure 1

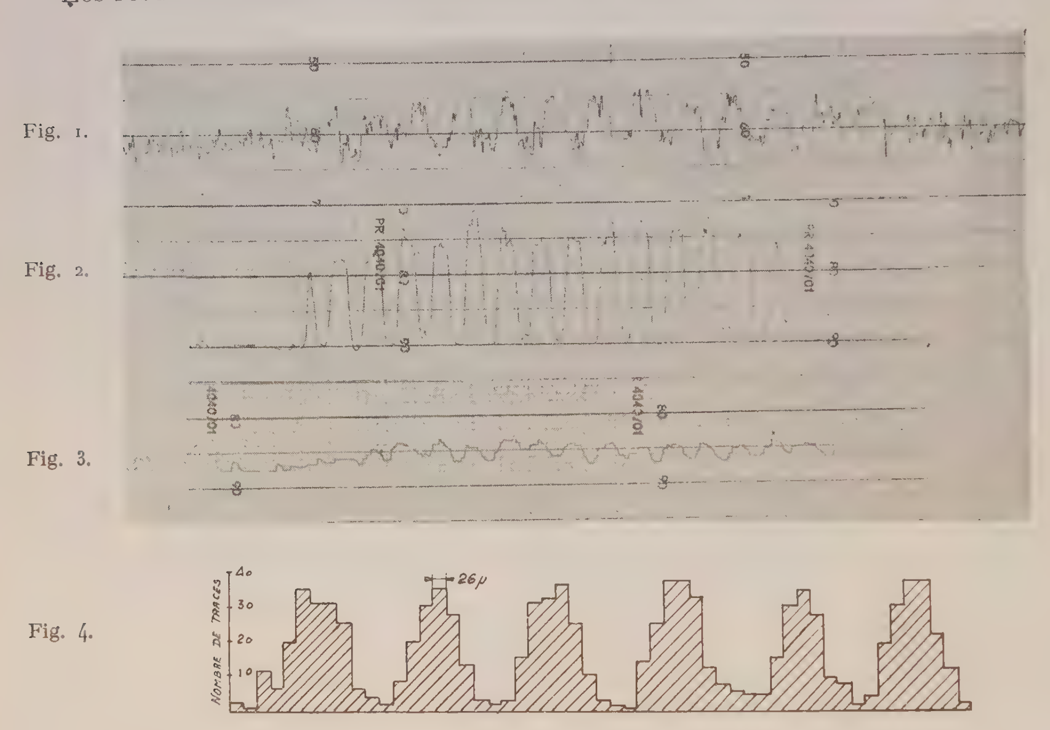


Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

représente l'enregistrement de l'image de la mire obtenue directement sur plaque 103 O Kodak; durée de pose 100 s, le spot lumineux du microphotomètre avait une largeur de 18 μ et une hauteur de 750 μ. On voit qu'on enregistre la granulation de la plaque due au voile et que la mire est tout juste détectable dans la partie médiane de l'enregistrement. Les figures 2 et 3 représentent l'enregistrement de l'image de la même mire obtenue électroniquement sur plaque G5; durée des poses 1 s et 1/10e de seconde; dimensions du spot lumineux du microphotomètre : 14×750 μ. L'image de la mire est encore détectable avec une pose de 1/10e de seconde. La figure 4 se rapporte au comptage des traces dans une direction perpendiculaire aux traits de la mire pour un temps de pose de 1/10e de seconde; l'ordonnée de chaque tiret horizontal est égale au nombre de traces comprises à l'intérieur d'un rectangle de 26 sur 170 μ, le grand côté étant parallèle aux traits. Le nombre de traces susceptibles d'être interprétées comme dues à des photoélectrons et appartenant en fait au fond parasite

de la plaque est de $6{,}8 \pm 0{,}8$ pour 10 000 μ^2. Ce nombre peut descendre à 1 avec des plaques de fabrication très récente. Le nombre de traces d'électrons correspondant aux parties non éclairées de la photocathode est de $9{,}7 \pm 0{,}7$ pour une même unité d'aire. Nous avons trouvé 77 ± 6 traces pour 10 000 μ^2 dans les parties absorbantes et 9 ± 1 dans les parties transparentes de l'image électronique de la mire.

On peut constater que la méthode du comptage permet de détecter la mire dans d'excellentes conditions, et que le gain, par rapport à l'enregistrement sur plaque photographique classique, est ici supérieur à 1000. Les nombreuses évaluations que nous avons effectuées montrent qu'avec des plaques de fabrication très récente, l'image de la mire est encore détectable avec huit traces d'électrons pour 10 000 μ^2 dans les parties absorbantes de l'image électronique de la mire. Le gain en sensibilité pouvant être obtenu, dans les conditions où nous nous sommes placés, par la méthode du comptage semble donc être de l'ordre de 10 000 par rapport à la plaque 103 O Kodak.

La limite de sensibilité est due à l'impossibilité de retrouver dans le champ du microscope les traces de photoélectrons quand elles sont insuffisamment nombreuses par rapport aux traces parasites. On peut espérer améliorer la méthode du comptage en utilisant une optique électronique de grandissement plus faible que celui employé, par exemple 0,1.

Cette méthode de photographie électronique nous paraît indiquée pour enregistrer la trajectoire d'une particule traversant un scintillateur. Le phénomène lumineux étant produit pendant un temps très court ($\leq 5.10^{-6}$ s) une pose de l'ordre de 10^{-3} s rend négligeable l'émission spontanée de la photocathode et doit permettre la détection de la trajectoire.

(1) A. Lallemand, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 243; 203, 1936, p. 990.

(2) A. Lallemand et M. Duchesne, *Comptes rendus*, 233, 1951, p. 305; 238, 1954, p. 335; 240, 1955, p. 1329; 241, 1955, p. 360; 242, 1956, p. 2624; A. Lallemand, M. Duchesne, Ch. Fehrenbach, G. Wlerick, Mlle M. Chopinet et R. Augarde, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 2342.

(3) A. Lallemand, M. Duchesne et G. Wlerick, *Symposium sur les récepteurs photoélectriques d'images*, Impérial College, London, 1958.

(*Observatoire de Paris et Laboratoire de Physique atomique et moléculaire du Collège de France.*)

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Influence des effets de dispersion sur le déplacement de la fréquence de vibration d'une molécule* X—H *en solution. Application à la molécule* ClH. Note (*) de MM. **Frédéric Schuller**, **Louis Galatry** et **Boris Vodar**, présentée par M. Gustave Ribaud.

On calcule d'abord (A) les constantes numériques relatives à la molécule ClH nécessaires à l'application d'une formule générale obtenue antérieurement. On calcule ensuite (B) des déplacements relatifs de fréquence pour les trois solvants N_2, CCl_4 et C_6H_6, dus à l'effet de dispersion. L'ordre de grandeur obtenu est comparable avec les valeurs expérimentales.

A. L'application de la relation générale obtenue dans une précédente Note [1] pour les abaissements relatifs de fréquence infrarouge en solution réclame la connaissance des coefficients du développement des éléments de matrice $\langle \xi_i^2 \rangle$ et $\langle \zeta_i^2 \rangle$ ($i = 1$ ou 2), des électrons de valence de ClH par rapport à la variation x de la distance internucléaire. Ces coefficients, ainsi que les coefficients analogues pour $\langle \zeta_i \rangle$ et $\langle \zeta_1 \zeta_2 \rangle$ sont définis par

$$\langle \xi_i^2 \rangle = \alpha' + \beta' x + \gamma' x^2, \qquad \langle \zeta_i^2 \rangle = \alpha'' + \beta'' x + \gamma'' x^2,$$
$$\langle \zeta_i \rangle = p + q x, \qquad \langle \zeta_1 \zeta_2 \rangle = s + t x.$$

La liaison Cl—H a été représentée par la fonction d'onde

$$\Psi = p(1)h(2) + h(1)p(2) + \lambda p(1)p(2), \tag{1}$$

p et h sont les orbitales de Slater $3p\sigma$ et $1s$. La constante d'ionicité λ (dont on négligera la variation avec x) a été calculée en ajustant le moment dipolaire calculé avec (1) sur la valeur expérimentale [2]. On a trouvé $\lambda = 1{,}02$. L'emploi de la fonction d'onde (1) et le développement des éléments de matrice conduit au calcul d'un certain nombre d'intégrales qui a été fait à l'aide des coordonnées elliptiques. Nous ne donnerons ici que le résultat de ce calcul :

$$\alpha' = 0{,}7750, \quad \beta' = 0{,}0304, \quad \gamma' = -0{,}0053, \quad p = 0{,}9837, \quad q = 0{,}1754,$$
$$\alpha'' = 3{,}4594, \quad \beta'' = 1{,}2996, \quad \gamma'' = 0{,}2953, \quad s = 0{,}3119, \quad t = 0{,}1037$$

(en unités atomiques).

Pour éprouver ces valeurs, nous avons calculé la polarisabilité et sa dérivée par rapport à x au moyen des relations

$$\alpha_\parallel = 8a_0^2(\alpha'' + s - 2p^2)^2, \qquad \alpha_\perp = 8a_0^2\alpha'^2,$$
$$\frac{\partial \alpha_\parallel}{\partial x} = 16a_0^2(\alpha'' + s - 2p^2)(\beta'' + t - 4pq), \qquad \frac{\partial \alpha_\perp}{\partial x} = 16a_0^2\alpha'\beta'.$$

Ceci conduit aux valeurs moyennes suivantes qui sont d'un ordre de grandeur compatible avec les valeurs expérimentales : $\alpha = 1{,}8 \cdot 10^{-24}$ cm³ [exp. : $2{,}6 \cdot 10^{-24}$ cm³ [3]]; $\partial\alpha/\partial x = 2{,}4 \cdot 10^{-16}$ cm² [exp. : $1{,}0 \cdot 10^{-16}$ cm² [4]; $1{,}23 \cdot 10^{-16}$ cm² [5]].

B. Nous avons appliqué la formule (6) de [1] au cas des solvants N_2, CCl_4 et C_6H_6. Les grandeurs intervenant dans le calcul sont définies comme suit : R_0 est la demi-somme des rayons de Lennard-Jones sauf pour CCl_4 où l'on a retranché 1,7 Å (longueur de la liaison C—Cl) pour tenir compte de l'interaction prépondérante entre ClH et les atomes Cl. On a pris $\mathfrak{N} = 6$ pour N_2, 8 pour CCl_4 et 12 pour C_6H_6. (On peut d'ailleurs constater que $\overline{\Delta\nu/\nu}$ calculé dépend peu de la valeur choisie pour $\mathfrak{N}$.) Le tableau suivant donne les valeurs obtenues. On a porté, à côté du $\overline{\Delta\nu/\nu}$ calculé par (6), le déplacement relatif $(\Delta\nu/\nu)_i$ dû à l'effet d'induction et calculé avec la relation K. B. M. en posant $a = R_0$.

Solvant.	$R_0 . 10^8$ cm [3].	$\frac{n\alpha}{R_0} . 10^{-19}$ cm^{-3}.	$4g + \gamma f$.	$\frac{\overline{\Delta\nu}}{\nu} . 10^4$ [formule (6)].	$\left(\frac{\Delta\nu}{\nu}\right)_i . 10^4$.	$\frac{\Delta\nu}{\nu} . 10^4$ (exp.).
N_2	3,5	77,2	1,85	43	2,5	83-104 [6]
CCl_4	2,9	268,0	1,68	136	8,1	190 [7]
C_6H_6	4,28	87,8	1,75	46	2,6	471 [7]

Ce tableau montre que l'effet d'induction est petit devant l'effet expérimental lorsqu'on identifie, comme cela semble être légitime du point de vue moléculaire [8], le rayon a de la relation K. B. M. à la somme des rayons moléculaires.

De plus, contrairement à l'effet d'induction, l'effet de dispersion est de l'ordre de grandeur de l'effet expérimental, à l'exception du solvant C_6H_6 où il y aurait lieu d'envisager une interaction électronique plus spécifique entre le soluté et le solvant.

Il convient de remarquer que E^{I} et E^{II}, donc $\overline{\Delta\nu/\nu}$, dépendent des différences $\alpha'' - \alpha'$, etc. qui sont d'autant plus grandes que la molécule est anisotrope. Ceci permet qualitativement de prévoir un déplacement plus faible pour les molécules plus isotropes (CO par exemple). Signalons enfin que la relation (6) donne, à cause du facteur $n\alpha$, en première approximation la même proportionnalité en $\varepsilon - 1$, que la relation K. B. M.

(*) Séance du 23 mars 1959.

(1) F. Schuller et L. Galatry, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1974.
(2) D. Z. Robinson, *J. Chem. Phys.*, 17, 1949, p. 1022.
(3) J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss et R. B. Bird, *Molecular Theory of gases and liquids.*
(4) E. J. Stansbury, M. F. Crawford et H. L. Welsh, *Canad. J. phys.*, 31, 1953, p. 954.
(5) R. P. Bell, *Trans. Faraday Soc.*, 38, 1942, p. 422.
(6) Haï Vu, Communication personnelle.
(7) M.-L. Josien et G. Sourisseau, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1955, p. 178.
(8) L. Galatry, *Thèse*, Paris, 1958.

SPECTROSCOPIE MOLÉCULAIRE. — *Excitation électronique de molécules polyatomiques dans un jet moléculaire : gaz carbonique et oxyde azoteux.* Note de MM. **Marcel Horani** et **Sydney Leach**, transmise par M. Francis Perrin.

Étude de l'émission spectrale observée dans un jet moléculaire de gaz carbonique ou d'oxyde azoteux excité par un faisceau d'électrons d'énergie connue. Dans le cas de l'oxyde azoteux l'émission est due principalement à la transition $(B)^2\Sigma^{(+)} \rightarrow X^2\Pi$ de l'ion N_2O^+.

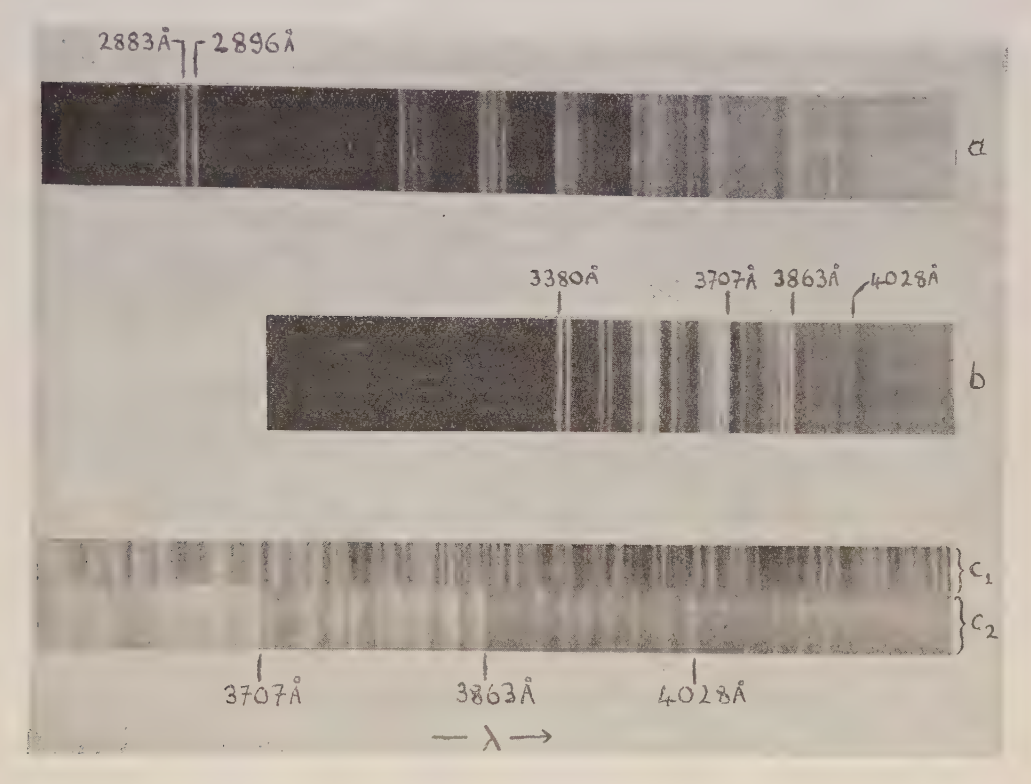
L'étude spectroscopique de collisions inélastiques entre molécules et électrons lents n'a été faite que pour quelques molécules diatomiques [1] : H_2, N_2, N_2^+, CO^+ et O_2^+. Dans le but de compléter ces travaux et de les étendre à d'autres molécules diatomiques ainsi qu'aux molécules polyatomiques, nous avons construit un appareil dans lequel un jet moléculaire est excité par chocs avec un faisceau d'électrons d'énergie connue. Nous comptons étudier ainsi les spectres électroniques, les fonctions d'excitation et d'ionisation ainsi que les potentiels d'excitation et d'ionisation de molécules.

Nos premières expériences ont été faites sur le gaz carbonique et l'oxyde azoteux. Les spectres d'émission obtenus montrent que notre appareil constitue une source spectrale d'un grand intérêt, car les spectres des produits de décomposition sont d'intensité extrêmement faible ou inexistants, contrairement à ce qui se trouve pour des sources utilisées jusqu'à maintenant dans l'étude de ces molécules [2], [3]. Les détails techniques concernant cet appareil seront publiés ultérieurement.

Gaz carbonique. — Le CO_2 a été étudié à des énergies électroniques comprises entre 15 et 60 eV. Quelques expériences ont été faites sur l'effet de variation du courant électronique (1 à 70 μA) ainsi que de l'intensité du jet. Nous avons observé une émission lumineuse de coloration bleu pâle dont le spectre a été étudié au moyen d'un spectrographe Hilger E 517 et de plaques photographiques Ilford H.P. 3. Les temps de pose étaient de l'ordre de 30 mn.

On observe les bandes λλ 2 883 à 2 896 Å de la transition $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Pi_g$ de CO_2^+ [4] ainsi qu'un système d'une centaine de bandes environ qui s'étendent de λ 2 770 à 4 200 Å (*fig.* 1) dont la plupart sont attribuées par Mzorowski [2] à la transition $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Pi_g$ de CO_2^+. Il faut noter l'absence quasi totale de bandes dues aux produits de décomposition de CO_2 c'est-à-dire CO, CO^+, O_2, O_2^+, C_2. Les états $B^2\Sigma_u^+$ et $A^2\Pi_u$ de CO_2^+ se trouvent à 18,09 et 17,34 eV respectivement au-dessus de l'état fondamental de CO_2. Quand l'énergie d'excitation s'abaisse vers 17 eV, nous observons sur nos clichés une diminution notable et progressive de l'intensité des bandes λλ 2 883 et 2 896 Å ainsi que de l'intensité des bandes de la série $A^2\Pi_u$, $v'(\nu_1') > 0$, $X^2\Pi_g$, $v''(\nu_1'')$ par rapport aux bandes de la série $v'(\nu_1') = 0$,

$v''(\nu_1'')$. D'autre part, nous avons remarqué que l'intensité de la bande λ 3 640 Å varie de façon parallèle à celle des bandes de la série $v'(\nu_1') = 0$, $v''(\nu_1'')$. Cette bande n'a pas été identifiée par Mzorowski; son origine reste à éclaircir. L'intensité anormalement grande des bandes $\lambda\lambda$ 2856, 2 863, 2 962, 2 971 et 3 075 Å indique que leur attribution ([5]) à une série double de niveaux perturbés $v'(\nu_1') = 7\,a$, $v''(\nu_1'')$ et $v'(\nu_1') = 7\,b$, $v''(\nu_1'')$ serait à réviser. Nous comptons faire une étude de l'excitation progressive de CO^+



a. Spectre d'émission de CO_2^+ (Spectrographe Hilger E 517).
b. Spectre d'émission de N_2O^+ (Spectrographe Hilger E 517).
c_1. Spectre de référence : Arc au fer (Spectrographe Hilger E 498).
c_2. Spectre d'émission de N_2O^+ (Spectrographe Hilger E 498).

à plus grande dispersion spectrale afin d'aider l'analyse d'un certain nombre de bandes d'origine mal connue dans le spectre d'émission de CO_2^+.

Oxyde azoteux. — L'excitation de N_2O, molécule isoélectronique avec le CO_2, a été étudiée à 112 et à 225 eV; courants électroniques variant de 80 μA et 2,35 mA. Les spectres d'émission ont été observés dans les mêmes conditions que pour le CO_2, mais en outre avec un spectrographe plus dispersif Hilger E 498 et des plaques photographiques Kodak 0*a*0.

Sur nos clichés nous avons observé un système de 75 bandes qui s'étendent de 3 258 à 4 369 Å et qui se groupent en des doublets dont les composants sont séparés par 130 cm^{-1} environ (*fig*. 1). Ces bandes, que nous appelons bandes-A, possèdent des têtes très nettes et sont souvent dégradées légèrement vers le violet. Dans un travail récent sur l'excitation

de N_2O dans un tube à décharge, Brocklehurst [3] a observé 36 bandes entre λ 4225 et 3380 Å. Nos mesures sur 32 de nos 75 bandes sont en très bon accord avec ses résultats. Brocklehurst a été gêné dans son travail par la présence sur ses clichés de bandes intenses provenant de NO (systèmes β et γ) et de N_2 (systèmes 1er positif et 2e positif), produits de décomposition de N_2O. Sur nos clichés nous observons seulement, comme spectre provenant des produits de décomposition de N_2O, quelques bandes faibles du système NO β. Les bandes-A observées par Brocklehurst ont été attribuées par lui à l'ion N_2O^+ par analogie avec le CO_2^+, car il se trouve que les bandes des deux molécules apparaissent dans des conditions expérimentales analogues.

Nous avons confirmé l'hypothèse de Brocklehurst par une analyse de vibration de la plupart des bandes-A observées [6].

Notre analyse indique que ces bandes sont dues à une transition $(B)^2\Sigma^{(+)} \rightarrow X^2\Pi$ de N_2O^+, l'ion étant linéaire dans les deux états électroniques, le niveau $(B)^2\Sigma^{(+)}$ se trouvant à $16{,}43 \pm 0{,}01$ eV au-dessus de l'état fondamental de la molécule neutre N_2O.

Remarquons enfin que la cible en verre pyrex, refroidie à 77° K, sur laquelle le jet moléculaire se condense après avoir traversé le faisceau électronique, montre une coloration brune en plus de la couleur blanche de N_2O solide. Ce dépôt brun disparaît en élevant la température. Son origine n'est pas connue mais il semble dû probablement à un radical libre ou à une molécule relativement instable formée par décomposition de N_2O.

(1) Pour les références appropriées, *voir* H. S. W. MASSEY et E. H. S. BURHOP, *Electronic and Ionic Impact Phenomena*, Oxford University Press, 1952; *voir* également : *a*. (N_2 et N_2^+), D. T. STEWART, *Proc. Phys. Soc.*, A 68, 1955, p. 404; *b*. (O_2^+), D. T. STEWART et E. GABATHULER, *Proc. Phys. Soc.*, 72, 1958, p. 287.

(2) S. MZOROWSKI, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 691; *voir* la bibliographie donnée par cet auteur.

(3) B. BROCKLEHURST, *Nature*, 182, 1958, p. 1366.

(4) F. BUESO-SANLLEHI, *Phys. Rev.*, 60, 1941, p. 556.

(5) S. MZOROWSKI, *Phys. Rev.*, 72, 1947, p. 682.

(6) S. LEACH et M. HORANI, travail à publier.

(*Laboratoire de Chimie physique de la Faculté des Sciences de Paris,*
11, *rue Pierre-Curie, Paris*, 5e.)

RAYONS X. — *Spectres d'absorption* K *des complexes du nickel et du cobalt.* Note de M. **Vincent Collet**, transmise par M. Francis Perrin.

Dans le cadre d'un travail d'ensemble sur l'étude par spectroscopie X des complexes des métaux de transition, nous exposons ici une seconde série de résultats relatifs aux spectres d'absorption K de huit composés complexes du nickel et de quatre composés complexes du cobalt.

Les produits étudiés ont été préparés et nous ont été donnés par M. R. S. Nyholm (complexes du nickel) et par Mlle J. Brigando (complexes du cobalt).

La méthode utilisée, basée sur l'emploi d'un spectrographe de Mlle Y. Cauchois, a été décrite dans une Note précédente [1].

En plus de l'obtention de la forme de la discontinuité d'absorption K, les problèmes qui nous étaient posés au sujet de ces complexes peuvent se résumer ainsi :

Composés du nickel. — *a.* Le nickel bis-acétylacétone hydraté appartient-il à la famille des composés complexes à configuration octaédrique ?

b. La présence d'un excès de cyanure de potassium dans le composé $K_2[Ni(CN)_4]$ modifie-t-il l'aspect de la courbe d'absorption de ce composé ?

c. Les perchlorate et chlorure de nickel bis-*o*-phénylène bis-diméthylarsine ont-ils des courbes d'absorption différentes, et présentent-elles un prémaximum d'absorption ?

Ces dernières questions devaient permettre d'apporter des précisions sur le remplissage des bandes $4p$.

Composés du cobalt. — Les quatre composés aminés du cobalt qui possèdent des spectres d'absorption optiques analogues et dont les propriétés sont voisines [2] ont-ils des spectres d'absorption K différents ?

Les résultats que nous avons obtenus sont les suivants :

Produits.	K.	K'.	K''.	1re RB.	2e RB.	α.	β.
$[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$...	$1483{,}9_3$	$1483{,}1_5$	$1482{,}4_4$	$1482{,}0_7$	$1481{,}5_7$	1477,0	146_7
$[Ni(en)_3](ClO_4)_2$....	$1483{,}7_3$	$1483{,}2_6$	$1482{,}7_6$	$1482{,}2_4$	$1481{,}7_1$	1477,4	146_7
$[Ni(ac\text{-}ac)_2]\,2H_2O$....	$1484{,}0_7$	$1483{,}5_3$	$1482{,}9_4$	$1482{,}2_4$	$1481{,}7_4$	1477,1	146_7
$[Ni(dipy)_3](ClO_4)_2$...	$1483{,}9_1$	$1483{,}3_6$	$1482{,}8_4$	$1482{,}2_0$	$1481{,}6_7$	1477,6	146_7

en, éthylène diamine; ac-ac, acétylacétone; dipy, dipyridyl.

Étude expérimentale. — *Composés du nickel.* — *a.* On a vérifié que le nickel bis-acétylacétone constituant l'écran absorbant était hydraté et se présentait sous l'aspect de la phase stable à basse température. Cette vérification a été effectuée par examen du spectre infrarouge d'une part, et par examen du spectre de diffraction X d'autre part. Les raies de diffraction X (diagramme de poudre, méthode Debye-Scherrer) de notre échantillon coïncidaient bien avec celles données par Shibata [3] pour ce composé sous cet état.

La forme de la courbe d'absorption K des quatre composés dont les formules sont données dans le tableau (colonne 1) est analogue, à savoir une chute principale de l'intensité transmise en trois temps (marqués K, K′ et K″) suivie d'une faible raie blanche double (maximums d'absorption marqués 1re RB et 2e RB) et de deux structures plus lointaines (marquées α et β).

La localisation des détails de ces courbes repérés grâce à des raies de références ($Zn\,K\alpha_1\,K\alpha_2$, $Ta\,L\alpha_1\,L\alpha_2$) [4], figure dans le tableau. Toutes les valeurs y sont données en unités X (U. X.).

L'analogie de forme et de position de la discontinuité d'absorption K de ces quatre composés, dont le premier a la structure octaédrique [données cristallographiques : R. W. G. Wyckoff [5]; données magnétiques : J. Owen [6] et J. H. Van Vleck [7]] suggère qu'il peut en être de même pour les derniers. L'absence d'une forte préabsorption $4p$ écarte l'hypothèse d'une structure tétraédrique pour le nickel bis-acétylacétone hydraté. G. Maki [8] est arrivée à la même conclusion par l'étude des transitions électroniques du spectre optique de ce dernier composé.

Notre étude confirme et précise les données de Kauer [9] relatives à $[Ni(NH_3)_6]Cl_2$ et $[Ni(en)_3]Cl_2$ ainsi que celles de Cotton et Hanson [12] relatives à $[Ni(NH_3)_6]Br_2$ et $[Ni(en)_3](NO_3)_2$ qui ont trouvé pour ces composés, légèrement différents de ceux que nous avons étudiés le double maximum d'absorption (marqué par nous, 1e R. B. et 2e R. B.) et le premier accident dans la chute de l'intensité transmise (noté par nous K). Ce dernier accident est interprété par Kauer [9] comme dû à des transitions vers des lacunes résiduelles de l'orbitale $4\,p$. La méthode photographique que nous avons utilisée, bien que délicate, serait donc supérieure à la méthode utilisant des compteurs en ce qui concerne la mise en évidence des faibles détails, tels la variation de la pente dans la chute de l'intensité transmise. En effet, ces détails peuvent ne pas apparaître sur une courbe obtenue point par point.

b. L'excès de cyanure de potassium ne modifie pas la courbe d'absorption K du composé $K_2[Ni(CN)_4]$. En effet, nous avons établi avec précision la courbe de ce composé et nous avons trouvé en plus du fort prémaximum (à 4 eV) donné par Kauer [9] et Hanson, Flynt et Dowdey [10], le faible accident vers 12 eV signalé seulement par Kauer [9] et encore non interprété (le zéro des énergies étant le point d'inflexion de la courbe d'absorption du nickel métal).

c. La réponse aux problèmes posés relatifs au perchlorate et au chlorure de nickel bis-*o*-phénylène bis-diméthylarsine est la suivante : analogie des courbes des deux composés et préabsorption pour les deux composés. Ces derniers résultats étant moins bien établis que les précédents, en effet, dans ces composés complexes l'absorption due aux autres atomes n'est plus négligeable et masque partiellement les détails de la courbe d'absorp-

tion du métal. Ceci a déjà été remarqué par G. Mitchell et W. W. Beeman [11] pour d'autres composés.

Composés du cobalt. — Les composés $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, $[Co(en)_3]Cl_3$, $[Co(dien)_2]Cl_3$, $2H_2O$ et $[Co(NH_3)_4(CH_3NH_2)_2]Cl_3$ où en = éthylènediamine et dien = bis-diéthylènetriamine, possèdent tous une courbe d'absorption du même type que celle du composé $[Ni(NH_3)_6](ClO_4)_2$. Ce résultat est en bon accord avec les données relatives aux spectres d'absorption K des composés $[Co(NH_3)_6](NO_3)_3$, étudié par Kauer [9] et $[Co(en)_3]Cl_3$, étudié par Cotton et Hanson [12], ainsi qu'avec les données résultant du travail de Mlle Brigando [2].

(1) V. Collet, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1314.
(2) J. Brigando, *Thèse*, Paris, 1956.
(3) S. Shibata, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 30, 1957, p. 842.
(4) Y. Cauchois et H. Hulubei, *Tables des Constantes et Données numériques : Longueurs d'ondes des émissions* X *et des discontinuités d'absorption* X, Paris, 1947.
(5) R. W. G. Wyckoff, *J. Amer. Chem. Soc.*, 44, 1922, p. 1239.
(6) J. Owen, *Proc. Roy. Soc.*, 213, 1952, p. 459.
(7) J. H. Van Vleck, *Magnetic and Electric Susceptibilities*, London, 1932, p. 282 et 301.
(8) G. Maki, *J. Chem. Phys.*, 29, 1958, p. 162.
(9) E. Kauer, *Z. Phys. Chem.*, 6, 1956, p. 105.
(10) H. P. Hanson, W. E. Flynt et J. E. Dowdey, *Rev. Scient. Instr.*, 29, 1958, p. 1107.
(11) G. Mitchell et W. W. Beeman, *J. Chem. Phys.*, 20, 1952, p. 1298.
(12) F. A. Cotton et H. P. Hanson, *J. Chem. Phys.*, 26, 1957, p. 1758.

PHYSIQUE NUCLÉAIRE. — *Étude expérimentale d'un circuit de coïncidences rapides aux basses énergies.* Note de MM. **Serge Gorodetzky**, **Robert Manquenouille**, **Raymond Richert** et **Jacques Lefort**, présentée par M. Louis de Broglie.

L'utilisation d'un circuit de coïncidences rapides à pouvoir de résolution élevé [1], équipé de photomultiplicateurs, pour la mesure de vies moyennes de niveaux nucléaires excités, nécessite parfois la connaissance de la sensibilité de ce circuit.

En effet, si les fluctuations du temps de transit dans les photomultiplicateurs peuvent être négligées, la formule de Post et Schiff [2]

$$\bar{t}_n = \frac{n\theta}{n_0}\left[1 + \frac{n+1}{2n_0} + \ldots\right]$$

permet, si n est connu, le calcul du temps moyen d'apparition t_n du $n^{\text{ième}}$ photoélectron, à partir du début de l'excitation du scintillateur. Ce délai est dû à la nature statistique de la production des photons lumineux et de leur conversion en photoélectrons à la photocathode du photomultiplicateur.

Symboles : θ, vie moyenne de désexcitation du scintillateur; n_0, nombre total de photoélectrons produits dans la scintillation; n, seuil du circuit électronique exprimé en nombre de photoélectrons.

Cette relation semble être satisfaite pour des radiations (ou des électrons de recul) de faible énergie détectées dans un cristal d'iodure de sodium ($\theta = 250$ mμ s).

Afin de nous en assurer, nous avons étudié les courbes de coïncidences différées obtenues avec le sélecteur à coïncidences rapides, à l'aide d'une source de ^{60}Co. Pour l'un des compteurs, comprenant un photomultiplicateur type RCA 6810 et un scintillateur rapide (plastique NE 102), les impulsions les plus grandes étaient sélectionnées; pour ce compteur $\bar{t}_n$ est faible (0,20 mμ s) et a été déterminé séparément. L'autre compteur, équipé d'un cristal NaI (Tl), était associé à un analyseur à fenêtre étroite permettant de sélectionner les impulsions correspondant à des électrons de recul d'énergie 35, 53, 84, 142 et 290 keV. Les courbes de résolution tendant vers zéro comme exp $-(t/\bar{t}_n)$ [3], $\bar{t}_n$ a pu être déterminé comme une vie moyenne, par la pente de la courbe tracée en coordonnées semi-logarithmiques.

Les valeurs trouvées (*fig.* 1) suivent une loi sensiblement linéaire en coordonnées logarithmiques, comme le suggère la formule de Post et Schiff lorsque n_0 est beaucoup plus grand que n :

$$\log \bar{t}_n = \log\frac{n\theta}{k} - \log E \qquad (\text{où } n_0 = kE).$$

Les résultats de la figure 1 donnent $n/k \sim 0,5$ keV. Compte tenu de la sensibilité de la photocathode du photomultiplicateur 6810 et du spectre d'émission du cristal NaI, la valeur $k = 2$ paraît raisonnable. On peut alors en déduire que $n = 1$ environ, c'est-à-dire que le circuit de coïncidences est sensible au signal produit par le premier photoélectron créé à la photocathode du photomultiplicateur.

L'utilisation de la méthode de comparaison pour la mesure des vies moyennes [4] suppose que les contributions expérimentales au déplacement du centre de gravité de la courbe de résolution retardée par rapport à celui de la courbe prompte, soient négligeables. Ceci est rigoureusement réalisé si les sélections d'énergie effectuées dans les deux cas sont identiques.

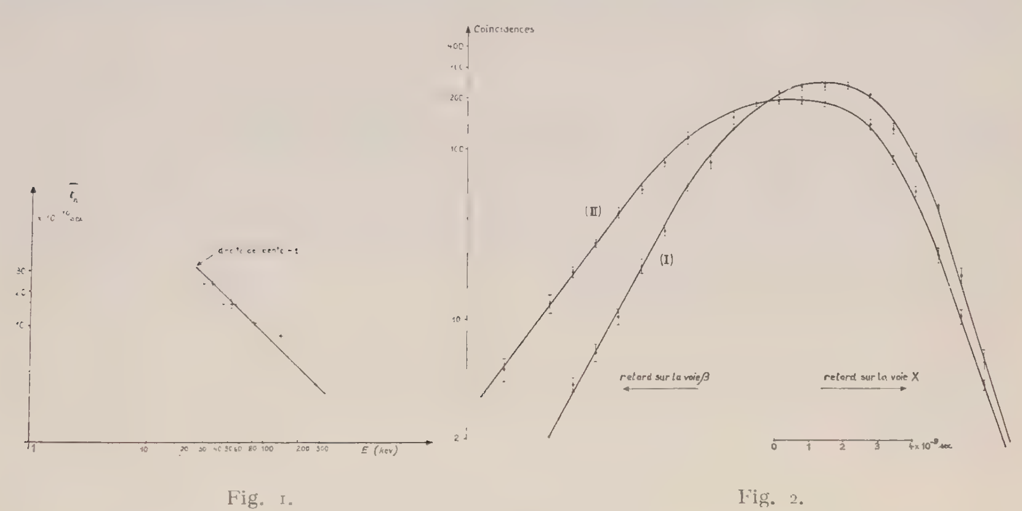


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1.

Seuil du circuit électronique.

Fig. 2.

Courbes de résolution.

(I) entre les rayonnements $\gamma - \gamma$ d'annihilation dans ^{22}Na;
(II) entre les rayonnements $\beta - X$ (~ 53 keV) dans ^{170}Yb.
Les deux courbes sont normalisées à la même aire.
Le déplacement du centre de gravité donne la valeur $T_{1/2} = (16 \pm 2) . 10^{-10}$ s pour la vie moyenne de l'état excité à 84 keV de ^{170}Yb.

Le plus souvent, il existe des différences d'énergie très sensibles entre les radiations émises par les deux sources qu'on compare. Il est néanmoins possible d'assurer une parfaite égalisation des énergies en utilisant des fenêtres très étroites. La vie moyenne de désexcitation du scintillateur étant indépendante de l'énergie détectée et — évidemment — du nombre de photons utilisés, l'interposition d'un filtre [5] entre le scintillateur et le photomultiplicateur qui détecte les énergies d'excitation les plus élevées, en permettant de rendre les spectres des hauteurs d'impulsions sensiblement similaires, facilite la sélection d'énergie. Dans les conditions ci-dessus, les fluctuations de temps instrumentales sont alors les mêmes

lorsqu'on relève les deux courbes de résolution et le déplacement observé n'est dû qu'à la vie moyenne du niveau nucléaire étudié.

On peut aussi sélectionner certaines parties des spectres qui sont suffisamment analogues. Mais très souvent dans ce cas, l'égalisation n'est pas parfaite, et la connaissance de la relation entre $\bar{t}_n$ et E permet, de calculer la correction à appliquer à la mesure. Ceci est illustré par les mesures suivantes faites avec ^{170}Yb. Une source de ^{60}Co a été utilisée comme source prompte.

Dans une première expérience nous avons relevé la courbe de coïncidences différées entre le rayonnement γ de 84 keV, dont l'énergie était définie à $\pm$ 10 % près et une portion du spectre β. La période du niveau de 84 keV a été mesurée directement par la pente de la courbe de résolution

$$T_{\frac{1}{2}} = (16,3 \pm 1).10^{-10}\ \text{s}.$$

Dans une seconde expérience (*fig.* 2) le rayonnement X de $\sim$53 keV associé à l'émission γ, a été sélectionné avec une précision de $\pm$ 15 % près La valeur de la période a été calculée par la méthode du déplacement du centre de gravité. Le résultat brut a donné la valeur $T_{1/2} = 17.10^{-10}$ s. En tenant compte de l'égalisation non parfaite des spectres γ, une petite correction doit être faite et donne

$$T_{\frac{1}{2}} = (16 \pm 2).10^{-10}\ \text{s}.$$

Les deux résultats sont en accord avec les valeurs publiées antérieurement [6].

[1] S. Gorodetzky et A. Knipper, *J. Phys. Rad.*, 19, 1958, p. 83; A. Knipper, *Thèse*, Strasbourg, 1958.

[2] R. F. Post et L. I. Schiff, *Phys. Rev.*, 80, 1950, p. 1113.

[3] L. Dick et coll., *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 1880.

[4] Z. Bay, *Phys. Rev.*, 77, 1950, p. 419.

[5] Z. Bay, U. R. Henri et F. Mc Lernon, *Phys. Rev.*, 97, 1955, p. 561; E. Ye. Berlovich et coll., *Nuclear Physics*, 6, 1958, p. 672.

[6] R. L. Graham, J. L. Wolfson et E. Bell, *Canad. J. Phys.*, 30, 1952, p. 459; H. de Waard et T. R. Gerholm, *Nuclear Physics*, 1, 1956, p. 289.

CATALYSEURS. — *Sur l'alcalinité des eaux de lavage du nickel de Raney.* Note (*) de M. **Yves Armand**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'alcalinité des eaux de lavage du nickel de Raney préparé par attaque acide d'un alliage Ni-Mg est principalement due à l'action du magnésium sur l'eau, l'influence du nickel étant négligeable.

Le but de ce travail était de vérifier si l'alcalinité des eaux de lavage des nickels de Raney était due à une réaction du nickel sur l'eau ou à de la soude retenue dans le catalyseur. Pour éliminer l'alcalinité attribuable à la soude nous avons utilisé, pour préparer le catalyseur, la méthode de Pattison et Digering [1] qui consiste à attaquer par l'acide acétique un alliage Ni-Mg.

Des mesures effectuées sur les eaux de lavage laissent apparaître une forte alcalinité, après élimination de l'acide, comme le montre la courbe $pH = f(n)$, n étant le nombre de lavages. Cette courbe a été tracée dans les conditions suivantes : après attaque de 50 g d'alliage Ni-Mg par l'acide acétique, des lavages successifs (avec 300 ml d'eau) sont réalisés sous atmosphère d'argon pour éviter la contamination par le CO_2 de l'air qui rendrait les mesures absolument irréproductibles.

Après 15 lavages l'acide est éliminé et le pH se stabilise aux environs de $10,45 \pm 0,1$. Cette valeur correspond précisément aux valeurs des pH calculées à partir des produits de solubilité de $Mg(OH)_2$ et de $Ni(OH)_2$:

pour $Mg(OH)_2$:

$$[Mg^{++}].[OH^-]^2 = 1,2.10^{-11}, \qquad [OH^-] = 10^{-3,54}, \qquad pH = 10,46;$$

pour $Ni(OH)_2$: solubilité en g/l $= 13.10^{-3}$; pour cet hydroxyde peu soluble la dissociation est à peu près complète, ce qui permet d'obtenir

$$[OH^-] = 10^{-3,55}, \qquad pH = 10,45.$$

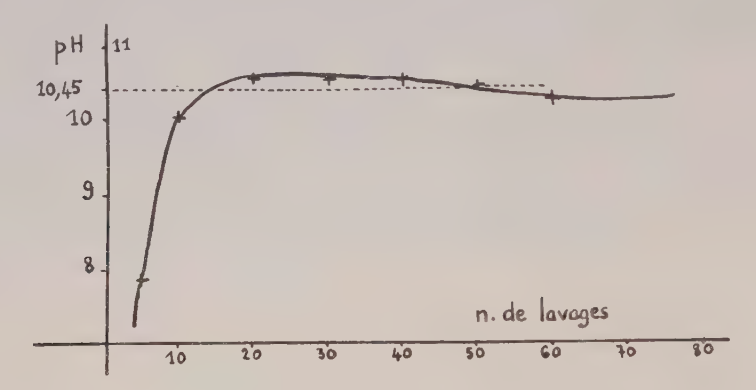
Les pH de solutions saturées de $Mg(OH)_2$ et de $Ni(OH)_2$ sont donc identiques et, pour déterminer auquel de ces hydroxydes était due l'alcalinité des eaux de lavage, une analyse de celles-ci s'est avérée nécessaire. La concentration du nickel et du magnésium dans ces eaux étant de l'ordre de quelques microgrammes par millilitre, nous avons eu recours, pour doser ces éléments, aux méthodes colorimétriques suivantes :

Pour le nickel, méthode colorimétrique à la diméthylglyoxime nickélique [2]; les mesures sont effectuées à la longueur d'onde de 442,5 mμ, 7 mn après addition du réactif; la présence du magnésium ne contrarie pas le dosage.

Pour le magnésium : méthode colorimétrique au jaune Thiazole [3], en présence d'amidon et de sulfate de calcium; les mesures sont effectuées à la longueur d'onde de 530 mμ, après 2 h d'attente pour permettre la stabi-

lisation de la coloration du colloïde; la présence du nickel ne devient gênante qu'à partir de la concentration de 0,1 μg/ml.

A partir de la concentration C (en μg/ml) du nickel et du magnésium dans les eaux de lavage, et en supposant que les hydroxydes de Ni et de Mg sont complètement dissociés — ce qui est le cas vu les faibles concentrations —,



on calcule facilement la concentration en ions OH^- et, par suite, le pH imputable à chacun de ces hydroxydes; par exemple, pour le nickel :

$$[OH^-] = 2[Ni^{++}] = \frac{2C}{Ni} \cdot 10^{-3} = 10^{-x}, \qquad pH = 14 - x.$$

Le tableau suivant récapitule les résultats d'une série de mesures :

N° du lavage.	C_{Ni}.	pH_{Ni}.	C_{Mg}.	pH_{Mg}.	pH total calculé.	pH mesuré ± 0,1.
20.........	0,015	7,71	4,28	10,55	Pratiquement égal au pH dû à $Mg(OH)_2$	10,54
30.........	0,01	7,46	4,36	10,56		10,55
60.........	0,01	7,46	4,82	10,60		10,42
80.........	0,012	7,61	4,62	10,58		10,43

L'examen de ce tableau montre que l'alcalinité des eaux de lavage est due presque exclusivement au magnésium restant dans le catalyseur, l'attaque acide terminée; le pH dû au magnésium est en effet égal aux valeurs du pH mesuré, aux erreurs d'expérience près. L'influence du nickel est négligeable, soit que le magnésium plus électropositif le déplace de la solution, soit qu'il réagisse mal sur l'eau : cette dernière hypothèse a été confirmée par une série de mesures effectuées sous argon, après attaque répétée de l'alliage Ni-Mg par l'acide acétique dans le but d'éliminer le plus complètement possible le magnésium restant dans le catalyseur.

Le tableau ci-dessous rassemble cette série de mesures :

N° du lavage.	C_{Ni}.	pH_{Ni}.	C_{Mg}.	pH_{Mg}.	pH mesuré.
25.............	0,03	8,01	3,6	10,47	10,47
35.............	0,04	8,13	3,4	10,45	10,46
55.............	0,05	8,19	3,2	10,42	10,38
65.............	0,59	9,3	Indéterminable en raison de la concentration trop forte du nickel		10,13
75.............	0,6	9,31			10,03

A partir du 60e lavage, l'élimination du magnésium provoque une baisse sensible du pH mesuré; le pH dû au nickel prend alors de plus en plus d'importance mais la valeur de 10,45, qui correspond — nous l'avons dit — au pH d'une solution saturée d'hydroxyde de nickel n'est pas atteinte, ce qui prouve bien que la réaction du nickel sur l'eau est lente et difficile.

Cette réaction n'a d'ailleurs que peu d'importance puisque les catalyseurs habituellement employés pour les hydrogénations, lavés seulement une trentaine de fois, renferment toujours une quantité importante de magnésium dont l'élimination totale est impossible : des analyses du magnésium — sous forme d'oxinate —, effectuées sur ces catalyseurs après élimination électrolytique du nickel sur cathode de mercure, montrent que dans 25 g il reste 0,4 g de magnésium environ; la valeur du produit de solubilité de $Mg(OH)_2$ permet de calculer qu'il s'élimine 1 mg environ de Mg pour 300 ml d'eau; il ne faudrait donc pas moins de 400 lavages pour éliminer complètement le magnésium restant dans le catalyseur.

(*) Séance du 1er avril 1959.

(1) J. N. Pattison et Ed. F. Digering, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1950, p. 5756.

(2) *Cf.* Charlot, *Dosages colorimétriques*, Masson, Paris.

(3) Ludwig et Johnson, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, 14, 1942, p. 895.

CRISTALLOCHIMIE. — *Étude de la substitution d'ions V^{3+} aux ions Al^{3+} dans le chrysobéryl.* Note (*) de MM. **Gabriel Sarazin** et **Hubert Forestier**, présentée par M. René Perrin.

Nous avons étudié l'influence de la substitution d'ions V^{3+} aux ions Al^{3+} respectivement sur les dimensions de la maille et sur la dureté du chrysobéryl. 70 % environ des ions Al^{3+} peuvent être remplacés par des ions V^{3+}. Les dimensions de la maille orthorhombique augmentent. La dureté moyenne décroît de 1600 à 1080 kg/mm².

Une partie des ions Al^{3+} du chrysobéryl peut être remplacée par des ions trivalents, tout en gardant la même structure [1]. En vue d'étudier l'influence d'une telle substitution sur la dureté du chrysobéryl, nous avons substitué des ions V^{3+} aux ions Al^{3+}. La différence des rayons ioniques entre Al^{3+} (0,57 Å) et V^{3+} (0,65 Å) entraîne une déformation de la maille du chrysobéryl ainsi qu'une diminution de sa dureté.

Nous avons préparé l'oxyde de vanadium trivalent par réduction, au moyen de l'hydrogène, de l'oxyde pentavalent [2]. La préparation des produits étudiés a été effectuée dans l'ordre suivant :

— mélange des oxydes en quantités convenables;

— frittage à 1200° C des mélanges comprimés pour combiner l'oxyde de beryllium à l'alumine, et éviter ainsi une volatilisation de BeO au cours de la fusion;

— fusion rapide, dans un four à résistor de tungstène [3], du produit fritté;

— trempe à partir d'une température de 1700° C.

Nous avons déterminé les dimensions de la maille au moyen de clichés de poudre effectués à l'aide d'une chambre P. M. de Wolff [4] associée à un monochromateur Guinier. Pour calculer les paramètres, nous n'avons considéré que les valeurs des distances réticulaires relatives aux plans donnant les raies de diffraction les plus intenses : (110), (130), (022), (131), (122). Nous avons obtenu, pour dimensions de la maille orthorhombique, les valeurs suivantes :

% $\frac{V^{+++}}{Al^{+++} + V^{+++}}$.	0.	5.	10.	15.	20.	25.	30.	33.	40.	50.	66.	80.
a A.......	4,43	4,44	4,44	4,45	4,46	4,46	4,47	4,47	4,48	4,49	4,51	4,53
b B.......	9,41	9,45	9,48	9,51	9,55	9,58	5,61	9,63	9,68	9.74	9.84	9,81
c C.......	5,48	5,49	5,50	5,52	5,53	5,54	5,55	5,56	5,58	5,61	5,65	5,67

Ces valeurs sont déterminées à 0,02 % près. Pour 80 %, le cliché de rayons X nous indique la présence d'une seconde phase.

La figure 1 montre que :

1° les variations des paramètres de la maille orthorhombique sont linéaires;

2° le maximum de quantité d'ions V^{3+} que nous pouvons substituer aux ions Al^{3+} dans le chrysobéryl est d'environ 70 % à 1700° C.

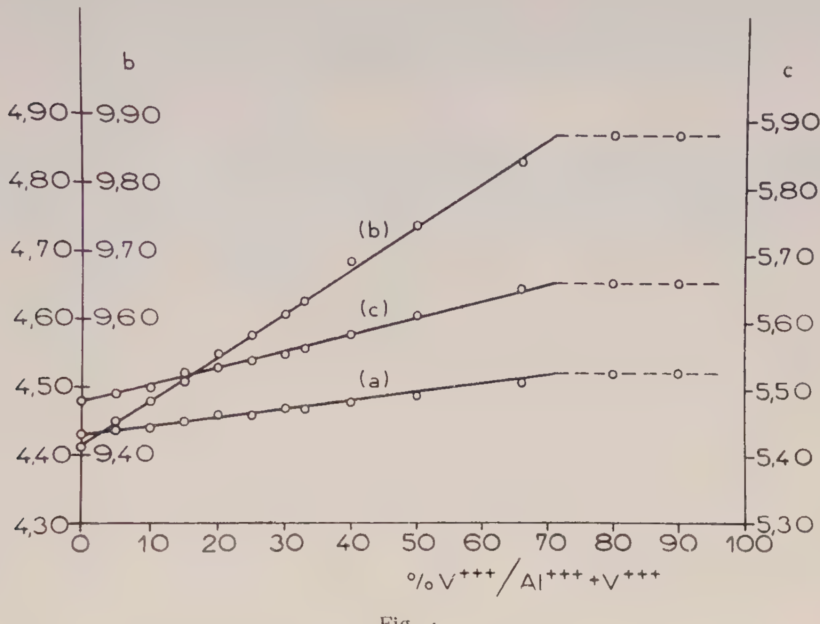


Fig. 1.

Les mesures de dureté ont été effectuées à l'aide d'un microscléromètre équipé d'un diamant Knoop. Nous avons opéré avec une charge de 500 g appliquée pendant une durée de 20 s. Les résultats représentés sur la

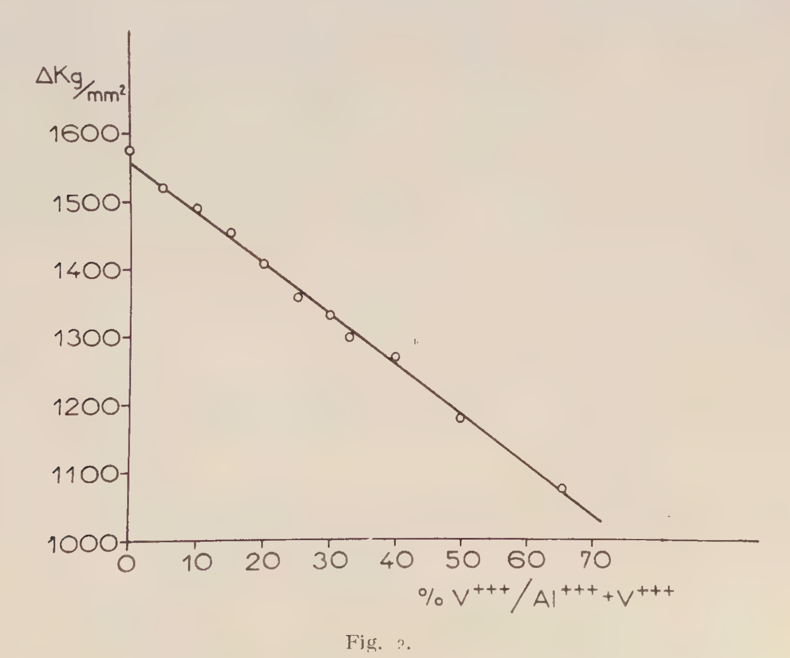


Fig. 2.

figure 2 sont la moyenne d'une trentaine de mesures effectuées avec des orientations différentes. Ces résultats conduisent aux conclusions sui-

vantes : dans le chrysobéryl, la substitution des ions V^{+++} aux ions Al^{+++} est possible sur une large échelle de concentration. Mais la dureté du chrysobéryl est abaissée par cette substitution; cet abaissement découle pour une large part de l'augmentation du rayon de l'ion V^{+++} par rapport à l'ion Al^{+++} qui entraîne un accroissement des dimensions de la maille.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) LEIV. G. JESSING, TOLLEG LARSSON et HAVALD MAJOR, *Norsk Geologist Tidsskrift*, 22, nos 1-2, 1942, p. 92-99.

(2) G. H. B. LOWELL, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 50, no 8, 1951, p. 315-327.

(3) H. FORESTIER, A. MANGIN, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1956, p. 1200-1202.

(4) P. M. DE WOLFF, *Acta Cryst.*, 1, 1948, p. 207-211.

CHIMIE MINÉRALE. — *Influence de la nature de l'atmosphère sur la décomposition thermique des oxalates de fer, cobalt et nickel.* Note de MM. **André Boullé** et **Jean-Louis Dorémieux**, présentée par M. Georges Chaudron.

L'étude de la décomposition thermique des oxalates de fer, cobalt et nickel dans le vide et en présence de différents gaz (CO, CO_2, N_2, O_2) a mis en évidence un effet promoteur de l'oxygène qui s'accentue lorsqu'on examine les sels dans l'ordre suivant des cations : Ni, Co, Fe.

La thermolyse des oxalates $C_2O_4M\ 2H_2O$ (M = Fe, Co, Ni) a été étudiée par l'un de nous en collaboration avec David [1], [2] également par Robin [3] et Kornienko [4]. Les résultats s'interprètent aisément si l'on envisage :

a. la formation d'oxyde MO et le dégagement de CO et CO_2;

b. la réduction partielle ou totale de l'oxyde MO par le CO qui se dégage; de cette réductibilité dépendent les compositions des phases solides et gazeuse finales. De plus, la thermolyse s'effectuant plus facilement dans l'air que dans le vide ou l'azote, nous avons étudié l'influence de la nature de l'atmosphère sur l'allure de la décomposition.

Deux types d'enregistrement en fonction de la température ont été réalisés et donnent :

1° les pertes de poids (thermogravimétrie en atmosphère contrôlée);

2° les variations de pression dans une enceinte où règne initialement soit le vide, soit une pression de 400 mm de mercure d'un gaz (N_2, air, O_2, CO, CO_2); dans ce cas les gaz provenant de la décomposition demeurent au voisinage de la surface du produit au lieu d'être entraînés par le courant gazeux (cas 1). De la mesure des pressions on déduit les taux de décomposition dont les courbes des figures 3 et 4 représentent les variations en fonction de la température.

Les tableaux ci-dessous indiquent pour diverses conditions expérimentales :

I. les températures de début de décomposition;

II. la nature de la phase solide finale.

Tableau I

	vide	CO_2	O_2	
			θ_1 début	θ_2 décompⁿ rapide
Fe	295°	300°	155°	195°
Co	300°	355°	240°	250°
Ni	290°	335°	290°	304°

Tableau II

	N_2 (ou argon)	O_2
Fe	Fe + Fe_3O_4	Fe_2O_3
Co	Co {α β + CoO (15-20 %)	Co_3O_4
Ni	Ni + NiO (< 5 %)	NiO

Les courbes ci-dessous sont relatives aux oxalates sensiblement anhydres; la plus grande partie de leur eau est éliminée rapidement dès 130-140° mais la fin de la déshydratation est très lente.

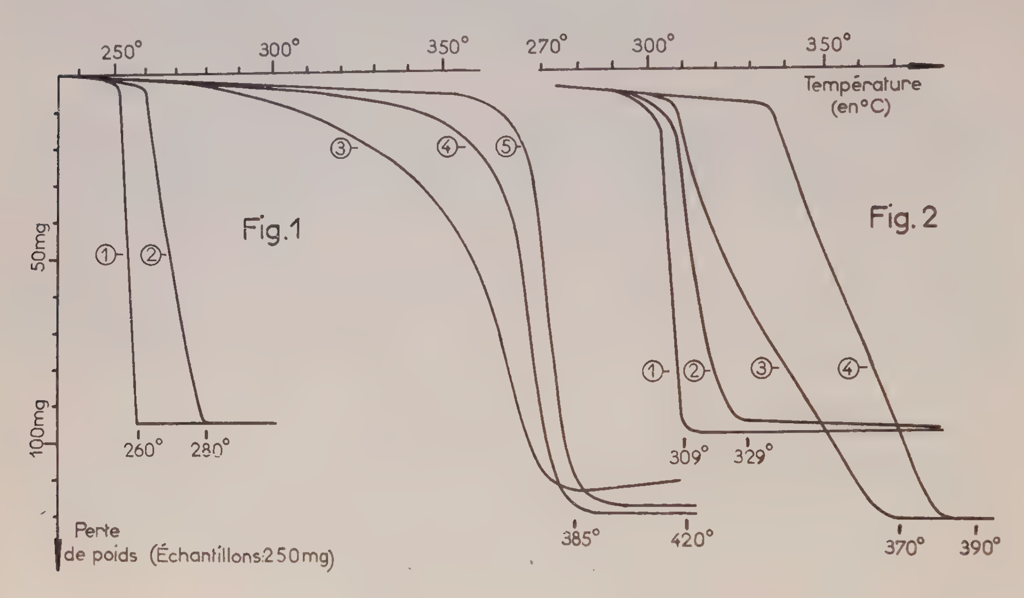


Fig. 1. — Oxalate de cobalt décomposé sous oxygène (1), air (2), azote contenant des traces d'oxygène (3), azote ou argon (4), gaz carbonique (5).

Fig. 2. — Oxalate de nickel décomposé sous oxygène (1), air (2), azote (3), gaz carbonique (4).

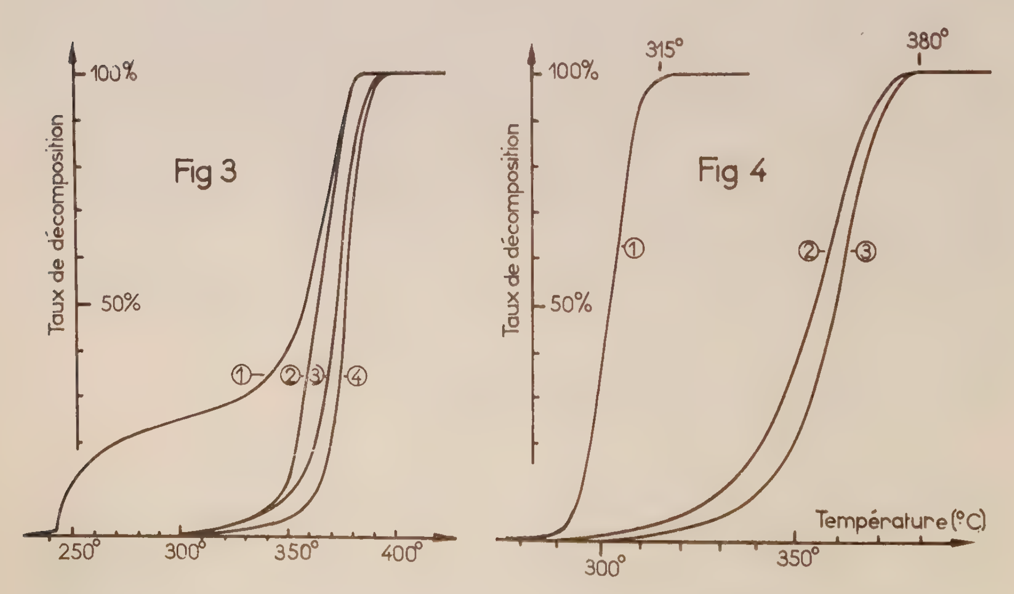


Fig. 3. — Oxalate de cobalt décomposé sous oxygène (1), vide (2), azote (3), gaz carbonique (4) en présence des gaz de décomposition.

Fig. 4. — Décomposition sous vide initial d'oxalates de nickel (1), de fer (2), et de cobalt (3) déshydratés.

Il est mis en évidence :

1° que sous vide initial non entretenu et en atmosphère d'azote, la décomposition de C_2O_4Ni (*fig.* 4, 1; *fig.* 2, 3) débute plus tôt et est plus rapide que celles de C_2O_4Fe et C_2O_4Co (*fig.* 4, 2 et 3; *fig.* 1, 4);

2° un effet inhibiteur prévisible de CO_2 (gaz dégagé par la décomposition) net pour C_2O_4Co et C_2O_4Ni (*fig.* 1, 5; *fig.* 2, 4);

3° un effet promoteur de l'oxygène; l'abaissement des températures de début de décomposition est de 140° pour C_2O_4Fe et de 60° pour C_2O_4Co (*fig.* 1, 1); il est à peine marqué pour C_2O_4Ni (*fig.* 2, 1).

Deux cas peuvent être distingués :

1° lors de montées en températures linéairement croissantes (100°/h, *fig.* 1 et 2) décomposition en deux étapes : lente à partir de θ_1, brusquement très rapide à partir de θ_2. Des chauffages isothermes permettent de déterminer la valeur minimum θ_m de θ_2 à partir de laquelle la fin de décomposition est toujours très rapide;

2° lors de chauffages isothermes à des températures comprises entre θ_1 et θ_m, décomposition progressive et lente mais totale.

Si C_2O_4Co est chauffé sous pression réduite d'oxygène (*fig.* 3, 1), l'influence de ce gaz, très nette dès 245°, est limitée ensuite par l'effet inhibiteur du CO_2 qui se dégage et demeure au voisinage du produit.

L'effet promoteur de l'oxygène, mis en évidence, peut être lié à l'aptitude des cations Fe, Co, Ni, considérés dans cet ordre, à acquérir des valences plus élevées que la valence 2 qu'ils possèdent dans les oxalates étudiés.

(1) A. Boullé et R. David, *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 495.

(2) R. David, *Comptes rendus*, 240, 1955, p. 782; *Thèse*, Paris, 1956 (sous presse).

(3) J. Robin, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, p. 1078.

(4) V. P. Kornienko, *Sbornik Nauch. Rabot. Akad. Nauk B. S. S. R. Inst. Khim.*, n° 5, 1956, p. 92-99; *Ukrain. Khim. Journal*, 23, n° 2, 1957, p. 159-167.

(*Laboratoire de Chimie de l'École des Mines de Paris.*)

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur une forme ordonnée métastable de l'oxyde mixte*, $LiFeO_2$. Note de M. **Michel Fayard**, présentée par M. Georges Chaudron.

Le ferrite de lithium $LiFeO_2$ présente des phénomènes d'ordre-désordre sur les cations (1), (2), (3). On étudie ici les conditions et l'allure de l'apparition de ces phénomènes par trempe et recuit.

Il existe une forme désordonnée (C), stable au-dessus de 670° C, cubique à faces centrées de type chlorure de sodium (1). Immédiatement au-dessous de cette température nous observons un équilibre entre cette forme désordonnée et une forme ordonnée quadratique (2) à maille double suivant (c), (Q_I). L'étude de cet équilibre est en cours et fera l'objet d'une

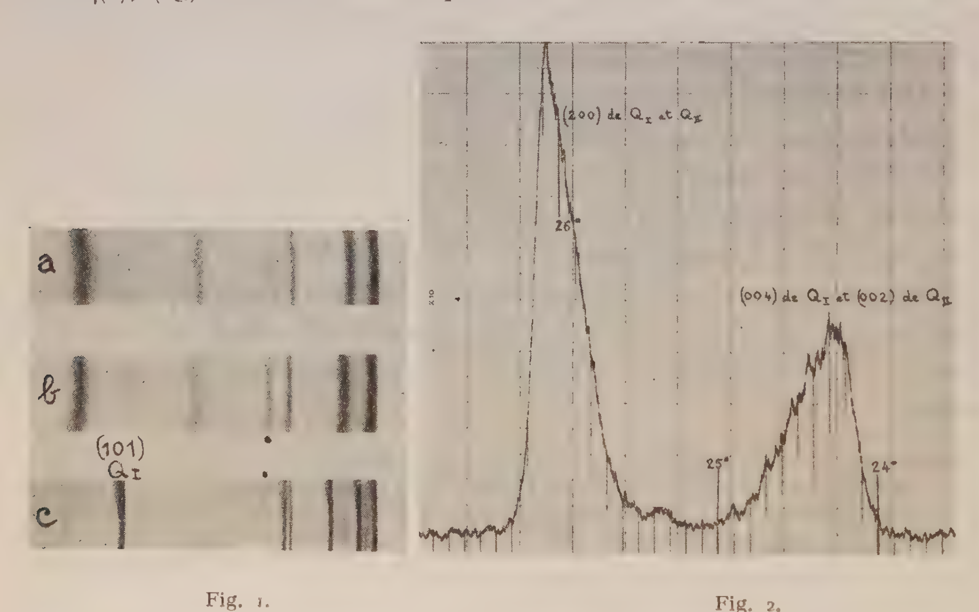


Fig. 1. Fig. 2.

Fig. 1.

(*a*) Q_{II} obtenu par chauffage du désordonné 3 jours à 350° C. La réaction est totale. Le spinelle est absent.

(*b*) La raie (101) de Q_I apparaît, très floue à gauche du diagramme après chauffage de Q_{II} à 400° C, 6 jours.

(*c*) Q_I + C, 8 jours à 400 °C.

Raies du spinelle : •. Diagrammes de diffraction de poudres, méthodes Seemann-Bohlin. Raies K_α du cobalt.

Fig. 2.

Les raies ci-dessus de Q_I et Q_{II} ne se séparent pas. On peut noter seulement l'asymétrie qui apparaît indiquant sans doute un meilleur état de cristallisation de Q_I. On n'a pas affaire à des raies de surstructure. (C'est un détail du spectre n° 1 de la figure 4, obtenu avec un diffractomètre, la vitesse de balayage étant de 1° pour 30 mm.)

publication ultérieure. R. Collongues a montré (4) qu'on obtenait une nouvelle forme ordonnée (Q_{II}), quadratique également par chauffage de (C) entre 400 et 550° C. Il résultait de ses expériences que, à 550° C,

Q_{II} se transformait en Q_I, qu'à 400° on ne voyait pas apparaître Q_I même après 25 jours de recuit, et que de toute façon il restait toujours une forte proportion de (C).

L'étude de cette transformation nous a conduit aux résultats suivants :

1° *La transformation* $C \rightarrow Q_{II}$ *peut être rapide et totale.* — Pour cela il faut que l'échantillon ait subi déjà des transformations ordre-désordre par recuit à différentes températures. La transformation est complète en un jour à 400°, en quelques jours à 350° C (*fig.* 1 *a*). La première transformation subie par l'échantillon est toujours lente (*fig.* 3).

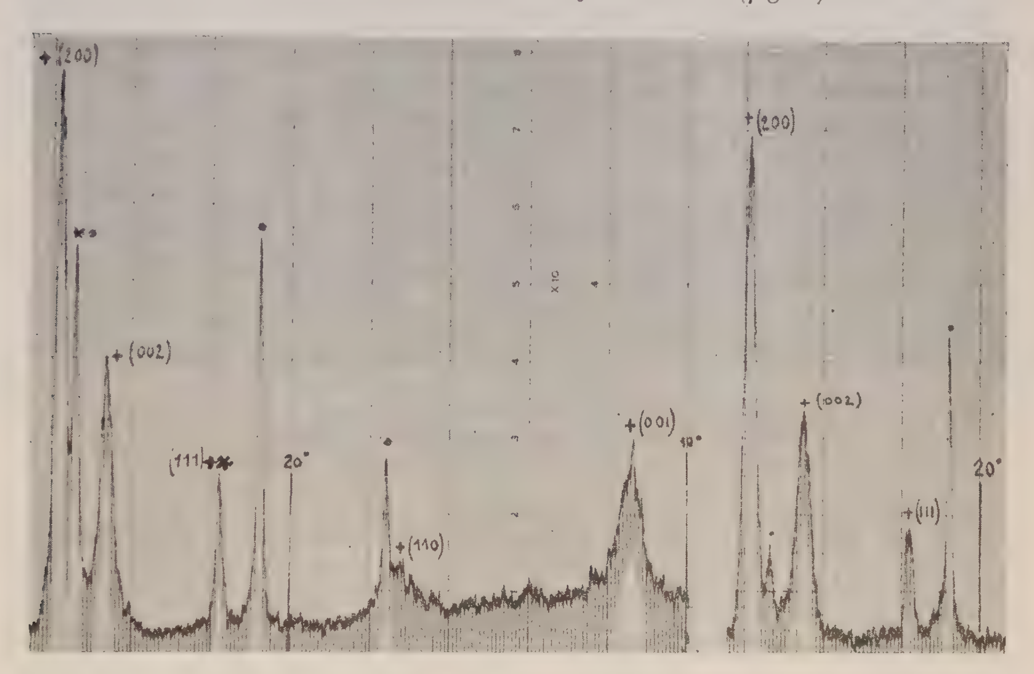


Fig. 3.

Après 7 jours à 400° C la forme désordonnée (*) n'est pas complètement transformée en Q_{II} (+). Il y a du spinelle en quantité notable (●). *A droite* : 12 jours après, le désordonné est entièrement transformé (diffraction de la raie $K\alpha_1$ du cobalt).

Il faut aussi que la composition de l'échantillon soit voisine de la stœchiométrie ou qu'il y ait un défaut de lithium qui peut se manifester par l'apparition de $LiFe_5O_8$. Dès que l'excès de lithium est important, Q_{II} n'apparaît plus. (On a des résultats analogues dans l'étude des domaines d'existence de Q_I.)

2° *La forme* Q_{II} *est métastable à toute température.* — Ce résultat apparaît tout de suite à 550° C comme l'a montré Collongues [4]. Les raies de diffraction des rayons X (002) et (200) de Q_{II} et (004) et (200) de Q_I se séparent nettement.

A 400° la transformation $Q_{II} \rightarrow Q_I$ se produit aussi, mais des différences notables interviennent. En effet, des raies (004) et (200) de Q_I sont plus fines que (002) et (200) de Q_{II} mais ne se séparent pas de ces dernières

(*fig.* 2). Par contre, les raies de surstructure sont assez larges. En particulier, on peut suivre dans la figure 4 et la figure 1 *b* l'apparition de Q_I et voir la largeur de la raie de surstructure (101) diminuer légèrement au cours du traitement thermique. Ceci indique qu'on a des « domaines d'antiphase » de petite dimension à l'intérieur d'une matrice bien cristallisée.

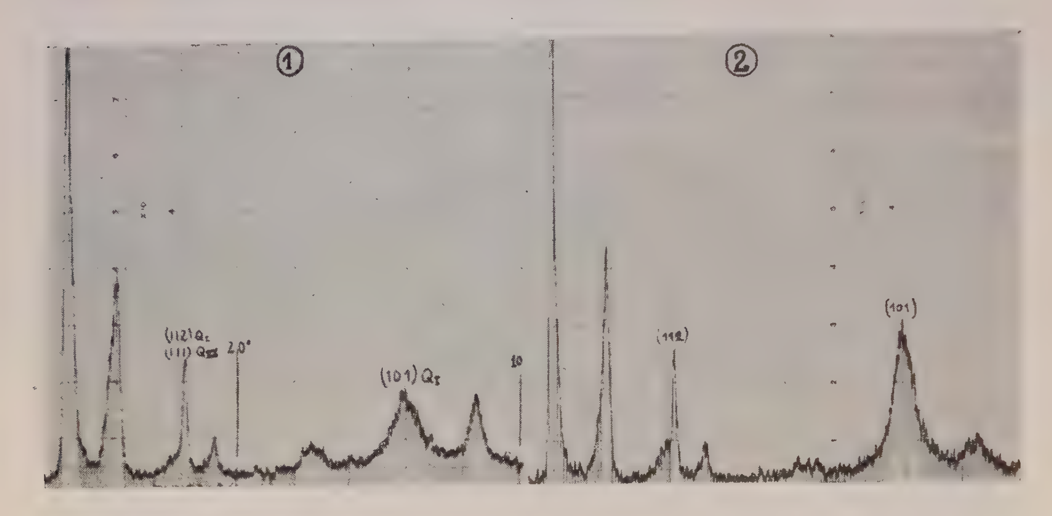


Fig. 4. — Formation de Q_I à partir de Q_{II} chauffé à 400° C.
(1) pendant 12 jours; (2) pendant 21 jours.
On peut voir que la raie (112) est fine et (101) très large.

3° *Si le recuit à 400° est effectué sur un mélange* $C + Q_I$ (trempé *depuis* 650° C) *on voit encore apparaître* Q_{II} (*fig.* 1 *c*). — Pourtant à cette température, on vient de le voir, Q_I est la forme stable.

Ainsi, nous avons pu préparer la forme Q_I pure, montrer qu'elle est métastable, et que, au-dessous de 550° C, tout au moins, l'énergie libre du germe Q_{II} est inférieure à celle de Q_I (contrairement à l'énergie libre du cristal).

(1) E. Posnjak et T. Barth, *Phys. Rev.*, 38, 1931, p. 2234.
(2) Barblan, Brandenberger et Niggli, *Helv. Chim. Acta*, 27, 1944, p. 88.
(3) R. Collongues, *Bull. Soc. Chim.*, 1957, p. 261.
(4) R. Collongues, *Comptes rendus*, 241, 1955, p. 1577.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur une nouvelle méthode générale de préparation des ω-halohydrines.* Note de M. **François Salmon-Legagneur** et Mme **Cécile Neveu**, présentée par M. Marcel Delépine.

En se plaçant dans des conditions convenables on peut limiter la réduction par $LiAlH_4$ des esters ω-halogénés à la semi-réaction

$$X-(CH_2)_n-CO_2C_2H_5 \rightarrow X-(CH_2)_n-CH_2OH$$

(avec X=Cl ou Br et $n \geqq 5$, Rdt 72 à 95 %).

On sait combien s'est généralisé, depuis quelques années seulement, l'emploi de l'hydrure de lithium et d'aluminium, $LiAlH_4$, pour la préparation en synthèse organique de nombreux composés hydrogénés et plus spécialement à fonction alcool.

La réduction par cet agent des composés halogénés a été notamment essayée par plusieurs chercheurs et conduit généralement, par réduction complète, à la substitution des atomes d'halogènes par des atomes d'hydrogène. Ainsi l'iodure de méthyle est réduit quantitativement en méthane (1), le bromure d'allyle donne pour 85 % du propène (1) et le bromodécane ou le chlorure de benzyle sont transformés avec un rendement de 72 % en décane ou en toluène (2).

Cependant si la fonction halogénée est en position α par rapport à une autre fonction, on peut parfois limiter la réduction à cette seule fonction sans toucher à l'atome d'halogène. C'est ainsi que Sroog et ses collaborateurs (3) ont montré que la réduction par $LiAlH_4$ des chlorures de monochloracétyle, de dichloracétyle et de trichloracétyle donnait respectivement l'éthylène-chlorhydrine, le dichloro-2.2 éthanol-1 et le trichloro-2.2.2 éthanol-1 avec des rendements de 62 à 64 %.

Plus récemment Gever (4) a étendu cette réaction à des chlorures d'acide α-halogénés, tels que les chlorures des acides α-chloropropionique, α-bromobutyrique, α-bromohexanoïque et a proposé une technique, assez compliquée d'ailleurs, lui permettant d'obtenir les halohydrines correspondantes, et résultant de la réduction du groupement fonctionnel chlorure d'acide en alcool, avec des rendements s'échelonnant de 38 à 53 %.

Ayant eu en vue la préparation d'une assez grande quantité de bromo-11 undécanol-1, substance isolée pour la première fois par condensation de HBr, en présence d'agents appropriés, sur l'undécène-10 ol-1 (5), nous nous sommes demandé s'il ne serait pas plus simple et plus rapide d'obtenir ce composé à partir de l'acide bromo-11 undécanoïque qui est maintenant un produit commercial. On pouvait penser, en effet, que, par semi-réaction sur l'ester éthylique plutôt que sur le chlorure de cet acide bromé, la réduction par $LiAlH_4$ se limiterait peut-être à la fonction ester sans que l'halogène soit touché, sans doute à condition de prendre certaines pré-

cautions de façon à réaliser le bilan

$$Br—(CH_2)_{10}—CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+LiAlH_4} Br—(CH_2)_{10}—CH_2OH.$$

Les essais entrepris ont complètement répondu à notre attente et nous avons pu mettre au point une technique que nous indiquons plus loin. Les seules véritables précautions à prendre sont d'une part de ne pas employer à la fois de trop grandes quantités d'hydrure et d'autre part de mener la réaction à température suffisamment basse, telle que celle de la glace fondante. En opérant ainsi, on constate qu'après reprise par l'eau du produit de la réduction on ne trouve dans les eaux mères aqueuses presque aucune trace d'halogénure métallique (moins de 0,1 %), ce qui est bien la preuve que dans les conditions expérimentales réalisées l'halogène n'a pratiquement pas été touché par le réactif réducteur. Finalement il nous été possible d'isoler l'halohydrine attendue avec un rendement de 95 %, calculé par rapport à l'ester bromo-11 undécanoïque de départ.

La technique suivante peut être ainsi retenue :

0,075 mol/g de $LiAlH_4$ sont placés dans un ballon muni d'un réfrigérant ascendant, recouverts d'éther anhydre et soumis à l'agitation par système magnétique. Le ballon est immergé dans l'eau glacée. Par une ampoule à robinet on introduit par petites portions, en l'espace de quelques minutes, 0,1 mol/g de l'ester ω-bromé, dissous dans 100 ml d'éther anhydre, de façon à éviter toute élévation de température. Après la fin de l'addition, on maintient l'agitation pendant encore au moins 3 h. Le contenu du ballon est ensuite repris par l'eau, puis par l'éther et acidifié par H_2SO_4 dilué. L'halohydrine est alors isolée par simple évaporation de la solution éthérée ou par distillation s'il y a lieu. C'est ainsi que dans la préparation du bromo-11 undécanol-1 en partant de 20 g d'ester bromé nous avons obtenu, par simple évaporation de la solution éthérée, 16 g de bromhydrine, cristallisant spontanément de F 45-46°.

Ce succès nous a incités à généraliser le procédé pour voir s'il ne pouvait pas constituer une méthode générale de préparation des halohydrines et plus spécialement des ω-halohydrines par semi-réaction à partir des esters halogénés d'après le bilan

$$X—(CH_2)_n—CO_2C_2H_5 \xrightarrow{+LiAlH_4} X—(CH_2)_n—CH_2OH \qquad \text{(avec } X=Cl \text{ ou } Br).$$

L'application de la technique ci-dessus indiquée à différents esters halogénés montre qu'il en est bien ainsi et que les rendements sont d'autant meilleurs que l'indice n est plus élevé, c'est-à-dire que la fonction halogénée est plus éloignée de la fonction ester ce qui évite toute interaction entre les groupements fonctionnels.

Par notre procédé par exemple l'ester β-bromopropionique peut être transformé en bromo-3 propanol-1 avec un rendement de 45 %, les esters ω-chloro ou ω-bromovalérianiques en halohydrines correspondantes avec des rendements de 72 à 78 %, l'ester ω-bromoheptanoïque en bromo-7 heptanol-1 dans la proportion de 75 %. Il est à signaler que la réduction des esters α-bromés s'opère également de façon satisfaisante; par exemple l'ester α-bromoisovalérianique est transformé en bromo-2 méthyl-3 butanol-1 avec 60 % de rendement.

Les résultats obtenus dans nos différents essais sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Ester halogéné.		Halohydrine obtenue.	(°C).		Rdt (%).
$BrCH_2—CH_2—CO_2C_2H_5$	→	$BrCH_2—CH_2—CH_2OH$ ou C_3H_7OBr Bromo-3 propanol-1	$É_{20}$	90	45
$(CH_3)_2CH—CHBr—CO_2C_2H_5$	→	$(CH_3)_2CH—CHBr—CH_2OH$ ou $C_5H_{11}OBr$ Bromo-2 méthyl-3 butanol-1	$É_{12}$	85	60
$Br—(CH_2)_4—CO_2C_2H_5$	→	$Br—(CH_2)_4—CH_2OH$ ou $C_5H_{11}OBr$.......... Bromo-5 pentanol-1 (Phényluréthane, $C_{12}H_{16}O_2NBr$, F 54°)	$É_{20}$	117	72
$Cl—(CH_2)_4—CO_2C_2H_5$	→	$Cl—(CH_2)_4—CH_2OH$ ou $C_5H_{11}OCl$ .... Chloro-5 pentanol-1 (Phényluréthane, $C_{12}H_{16}O_2NCl$, F 47-48°)	$É_{20}$	90-95	72 à 78
$Br—(CH_2)_6—CO_2C_2H_5$	→	$Br—(CH_2)_6—CH_2OH$ ou $C_7H_{15}OBr$.......... Bromo-7 heptanol-1 (Phényluréthane, $C_{14}H_{20}O_2NBr$, F 56-57°)	$É_1$	108	75
$Br—(CH_2)_{10}—CO_2C_2H_5$	→	$Br—(CH_2)_{10}—CH_2OH$ ou $C_{11}H_{23}OBr$......... Bromo-11 undécanol-1 (Phényluréthane, $C_{18}H_{28}O_2NBr$, F 64°)	$É_1$ / F	165-170 / 45-46	95

Les bromo-2 méthyl-3 butanol-1, bromo-5 pentanol-1 et bromo-7 heptanol-1, décrits ci-dessus n'étaient pas connus.

(1) NYSTROM et BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 70, 1948, p. 3738.

(2) TREVOY et BROWN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1675.

(3) SROOG, CHIH, SHORT et WOODBURN, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1949, p. 1710.

(4) *J. Amer. Soc.*, 76, 1954, p. 1283.

(5) BEETS et MEERBURG, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 72, 1953, p. 411.

(*Laboratoire de Chimie Générale, Faculté des Sciences, quai Dujardin, Rennes, Ille-et-Vilaine.*)

MINÉRALOGIE. — *Étude, au moyen des rayons infrarouges, de quelques concrétions et spécimens d'argiles rencontrés dans les grottes.* Note de Mlle **Thérèse Pobeguin**, présentée par M. Jean Wyart.

Les spectres infrarouges permettent non seulement d'identifier des corps purs, mais aussi d'analyser des concrétions ou dépôts formés de plusieurs substances en mélange, même si celles-ci sont peu cristallines ou amorphes.

Parmi les procédés de détermination d'échantillons minéraux, l'enregistrement des spectres infrarouges de poudres très fines du produit à étudier est l'un des plus rapides et des plus sûrs; il est d'autant plus intéressant qu'il ne nécessite qu'une quantité très faible de substance. Dans la région de 5 à 15 μ (650 à 2 000 cm^{-1}), les carbonates, les phosphates et les éléments de l'argile possèdent des bandes très caractéristiques, n'interférant pas dans la majorité des cas, de sorte que les spectres peuvent être non seulement un moyen d'identifier des corps purs, mais encore d'analyser des mélanges, l'intensité relative des bandes des divers constituants dépendant du pourcentage de chacun d'eux par rapport à l'ensemble.

Exemples d'identification de produits purs. — Un certain nombre de concrétions calcaires sont, soit en calcite, soit en aragonite, sans mélange ni impuretés; certaines « fleurs » cristallines sont en gypse. En ce qui concerne les « laits de montagne », ou « laits de lune », il a pu être établi avec certitude que des « mondmilch » prélevés en certains points des grottes de Moulis (Ariège), En Gorner (Pyrénées-Orientales) et de Malaval (Lozère) étaient formées d'hydromagnésite, que celui de la grotte de la Clamouse (Hérault) était constitué par de la huntite $(CO_3)_4Mg_3Ca$, alors que d'autres, comme dans la grotte de Clapade (Aveyron), étaient tout simplement de la calcite. Les trois premiers spectres du tableau correspondent à des « mondmilch » purs.

Analyses de mélanges. — Le plus souvent, le problème de la reconnaissance des substances récoltées dans les grottes est complexe, car les échantillons s'y avèrent rarement formés par un seul composé. En particulier, les « mondmilch » contiennent souvent des traces ou des quantités plus ou moins importantes d'argile : mondmilch « propre », d'un blanc pur, véritable « lait » lorsqu'il est gorgé d'eau; mondmilch « sale », plus ou moins jaunâtre ou brunâtre, tendant à avoir l'aspect d'une boue. A Moulis, le mondmilch présente toutes les transitions entre l'hydromagnésite pure et une argile contenant un peu d'hydromagnésite. Dans la grotte du Bichon (Jura Suisse), pour six échantillons recueillis en des points différents, on trouve des proportions variables de calcite et d'argile, avec parfois des traces de quartz : un spécimen moyen figure sur le tableau. Les argiles des grottes semblent en majeure partie formées par un mélange d'illite et de quartz, en quantités d'ailleurs variables (l'illite, dans la région de 5 à 15 μ,

possède un spectre semblable à celui de la muscovite, dont on peut avoir plus facilement des échantillons très purs, d'où son utilisation comme corps de référence). L'argile de Moulis contient surtout de l'illite : bandes caractéristiques vers 915, 1010 et 1025-1030 cm⁻¹, cette dernière étant la plus importante; une autre bande située vers 1065 cm⁻¹ est souvent

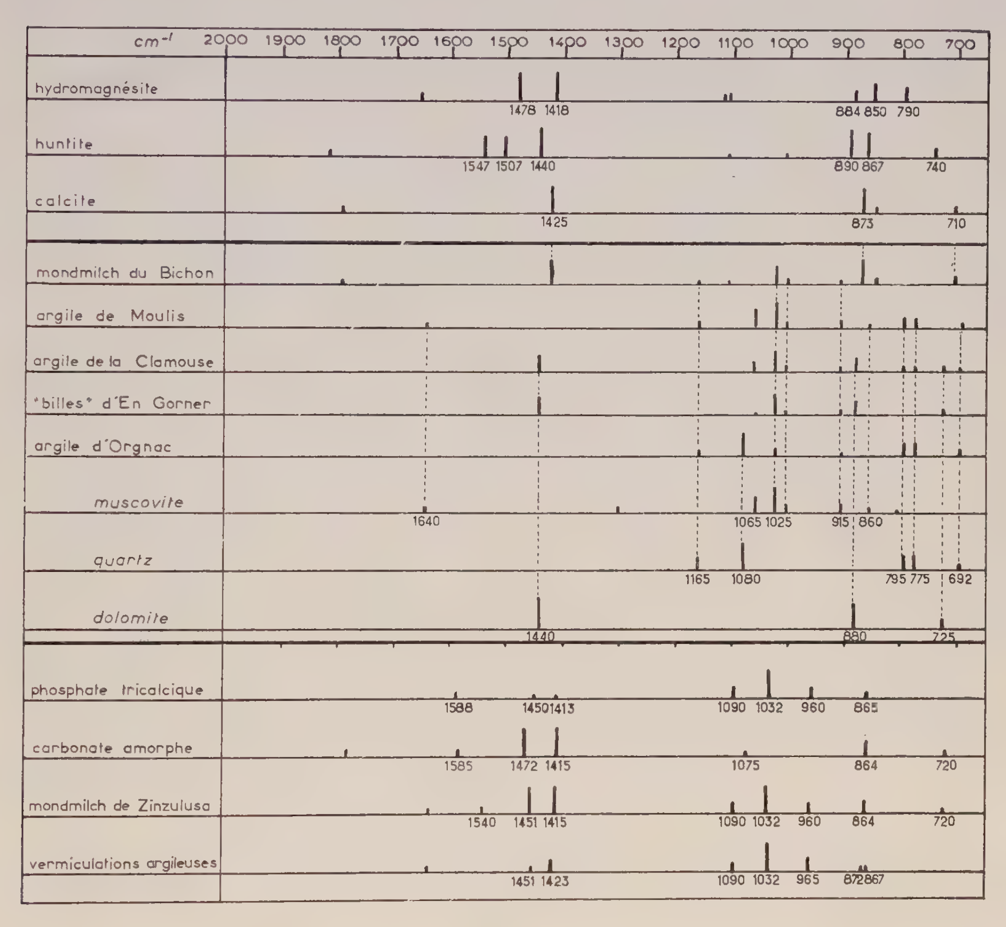


Fig. 1.

masquée par la bande majeure du quartz, située vers 1080 cm⁻¹, de sorte que, suivant les proportions des deux éléments, les positions et intensité de la bande principale du mélange peuvent varier; de ce fait, la présence du quartz dans l'argile est caractérisée surtout par les bandes de 775, 795 et 1165 cm⁻¹; l'argile de Moulis contient vraisemblablement environ 30 % de quartz. Dans l'argile de la Clamouse il semble y avoir moins de quartz mais on y remarque la présence de dolomie (bandes de 725, 880 et 1440 cm⁻¹). Dans les « billes d'argile » de la grotte d'En Gorner, il n'y a pas de quartz mais la quantité de dolomie est importante. L'argile recueillie dans l'aven d'Orgnac (Ardèche) montre une très forte proportion de quartz, peut-être de l'ordre de 80 à 90 %, chaque petit grain roulé de silice étant recouvert d'une pellicule d'illite.

Le « mondmilch » de la grotte de Zinzulusa (côte d'Otrante, Italie) est formé d'un mélange, sensiblement à parties égales, de phosphate tricalcique et de carbonate amorphe (gel calcaire caractérisé en particulier par la présence d'une bande double très importante entre 1400 et 1500 cm^{-1}); on retrouve sur le spectre les bandes des deux constituants. Des « vermiculations argileuses » recueillies dans la même grotte sont formées surtout de phosphate tricalcique; l'illite, en quantité faible (pas de bande visible à 915 cm^{-1}) a sa grande bande masquée par celle du phosphate; on y observe un peu de calcite, probablement de l'ordre du pour-cent : bandes faibles à 872 et 1423 cm^{-1}.

Dangers de l'utilisation exclusive des rayons X. — Cette étude au moyen des spectres infrarouges est d'autant plus intéressante que, dans le cas de beaucoup des échantillons examinés, les diagrammes de rayons X sont pratiquement inutilisables, car ceux-ci ne mettent en évidence que les corps bien cristallisés; dans le cas des concrétions phosphatées et plus ou moins argileuses les rapports de proportions sont entièrement faussés sur le cliché, l'illite, souvent peu cristalline, n'apparaissant que faiblement, quelle que soit sa teneur. A part l'argile de Moulis, qui donne un très beau diagramme d'illite et de quartz respectant à peu près les proportions, les autres clichés sont particulièrement trompeurs : le mondmilch du Bichon donne, dans tous les cas, un diagramme de calcite, avec quelques raies supplémentaires diffuses plus ou moins visibles; les « billes d'argile » d'En Gorner donnent un diagramme de dolomite; l'argile d'Orgnac donne un diagramme de quartz; le mondmilch de Zinzulusa donne un diagramme de phosphate tricalcique à raies très fines; les « vermiculations argileuses » de Zinzulusa donnent un diagramme de calcite, le phosphate apparaissant à peine : or, dans ce dernier cas, comme nous l'avons constaté d'après l'infrarouge, il n'y a qu'une proportion très faible de calcite.

Ainsi voyons-nous l'importance que présente l'examen des spectres infrarouges de ces corps minéraux complexes dont la cristallinité est souvent faible.

(*Sorbonne, Laboratoire des Recherches Physiques*).

GÉOLOGIE. — *Retouche à la corrélation des phénomènes marins et continentaux dans le Quaternaire marocain.* Note de MM. **Marcel Gigout** et **René Raynal**, présentée par M. Paul Fallot.

L'identification du Moulouyen avec la formation rouge de la Mamora antérieure au Calabrien de Rabat, entraîne un décalage dans une corrélation proposée précédemment.

L'an dernier, nous avons proposé ici [1] une corrélation entre les alternances sédimentation-érosion continentales, et les variations du niveau marin, du Quaternaire marocain. Nous nous basions sur l'analogie que présentent les rythmes des phénomènes marins et continentaux : ils comportent six répétitions, inscrites aussi bien dans les plages des maximums marins que dans les terrasses fluviales, les dépôts de glacis et de pentes. Il semble bien que les principales oscillations de ces phénomènes soient dues à des changements de climat. Si elles ont la même cause, elles doivent se correspondre.

Mais il y a plusieurs façons de lier les variations des phénomènes marins et continentaux.

Disons d'abord que nous restons favorables au synchronisme entre transgression marine et creusement fluvial : Au Maroc, les terrasses fluviales sont climatiques, et ne se raccordent certainement pas aux plages des maximums marins; au contraire, elles disparaissent dans la partie la plus basse du cours, soumise aux influences eustatiques, c'est-à-dire en gros l'estuaire. D'autre part, nous admettons l'équivalence : glaciation-pluvial-régression marine.

Pour la corrélation des phénomènes marins et continentaux, une première difficulté concerne les épisodes les plus anciens, et spécialement les rapports du Calabrien et du Moulouyen. Rappelons que le Moulonyen est le pluvial le plus ancien du Pliéstocène; il correspond à l'apparition du froid, et est marqué, dans la vallée de la haute et moyenne Moulouya, par le glacis-terrasse le plus élevé. Celui-ci est, selon les conditions tectoniques, qu'il s'agisse de bassin ou au contraire de seuil, superposé au Pliocène continental ou encastré dedans. Or on ne connaît pas le Calabrien dans le bassin de la Moulouya, ce qui interdit une corrélation directe.

Il semble maintenant que la question soit résolue à Rabat : à notre avis [2] le Moulouyen y est compris dans la « formation rouge de la Mamora », qui est *antérieure au Calabrien* dans l'estuaire du Bou-Regreg.

La même réponse peut être dégagée d'un autre travail [3] dans lequel ont été analysées les conditions de drainage de la plaine des Doukkala. Rappelons que l'étude morphologique de la région de Sidi-Smaïne aboutit

à la succession d'événements suivante : 1. Régression pliocène. 2. Premier épandage de limons, allant jusqu'à Sidi-Smaïne. 3. Encaissement d'une vingtaine de mètres de la « rivière de Mazagan », dans les limons et le Pliocène. Cette rivière, alors concurrente de l'Oum-er-Rbia pour le drainage des Doukkala, avait une vallée large, sinueuse, qui est bien conservée à l'Est de Sidi-Smaïne. 4. Première transgression marine pléistocène, responsable du golfe fossile des Oulad-Rafaï. A cette époque, un petit thalweg partant du golfe, l'oued Felfel, capte le cours moyen de la rivière de Mazagan, désormais débile.

Dans la terminologie utilisée maintenant, il semble inéluctable que les premiers limons du Quaternaire ancien soient l'effet du pluvial Moulouyen, tandis que la première transgression marine doit être calabrienne. Ainsi, comme à Rabat, le Moulouyen aurait précédé le Calabrien.

Cette proposition est en désaccord avec notre corrélation de 1957, dans laquelle nous croyions devoir séparer le Moulouyen du Villafranchien. Le Moulouyen apparaît comme une partie du Villafranchien, ce dernier pris dans le sens de période à sédimentation continentale active, succédant au Pliocène. Le terme Villafranchien est peu précis; les limites de cet étage ne se superposent pas exactement dans les acceptions stratigraphiques et paléontologique, puisque la faune qui le caractérise disparaît progressivement dans le Quaternaire ancien. Il convient donc de conserver le Moulouyen pour désigner sans ambiguïté le premier pluvial pléistocène marocain.

Une autre difficulté pour notre corrélation vient de la transgression marine enregistrée vers 15-20 m en divers points des côtes marocaines. On l'a signalée au cap Cantin, à Rabat et à Tanger. On la soupçonne à Casablanca et à Mazagan. La question est de savoir si cette « mer de 15-20 m » correspond à une onde climatique de même ampleur que les autres, comme nous l'admettions dans notre première corrélation, ou bien à une fluctuation climatique mineure, voire même à un phénomène non météorique. Nous pensons maintenant qu'elle n'a pas la même importance que les transgressions qui l'encadrent : le « Tyrrhénien » marocain ([4]) et l'Ouljien; nous sommes tentés de ne lui attribuer que la valeur d'un épicycle.

La préhistoire contribue à éclairer le problème. P. Biberson ([5]), tenant compte du fait que le « Clacto-Abbevillien » de R. Neuville et A. Ruhlmann caractérise le début de l'Amirien, dans la définition même de cet étage, et qu'il est certainement antérieur à l'Anfatien, a déjà proposé la corrélation à laquelle nous parvenons par les voies de la stratigraphie et de la morphologie. Un autre argument vient de la découverte de plusieurs gisements d'industries très archaïques, de la Pebble-Culture, dans le Moulouyen et le Salétien; ceci paraît interdire au Salétien un âge plus récent que le Sicilien.

Notre point de vue se résume dans le tableau suivant :

Quaternaire marin.	Quaternaire fluviatile.	Industries préhistoriques. (selon P. Biberson).
	Rharbien	Néolithique à actuel
Flandrien		
	Soltanien	Atérien
Ouljien		
mer de 15-20 m (?)	Tensiftien	
Anfatien		Acheuléen
	Amirien	
Sicilien		
	Salétien	
Calabrien		Pebble-Culture
	Moulouyen	

(1) M. Gigout et R. Raynal, *Comptes rendus*, 244, 1957, p. 2528.

(2) M. Gigout, *Comptes rendus*, 247, 1958, p. 1363.

(3) M. Gigout, *Mém. Serv. géol. Maroc*, n° 86, 1951, p. 453. L'attribution du golfe des Oulad-Rafaï au Sicilien est erronée.

(4) Il vaut mieux dire Anfatien, ne serait-ce qu'à cause de l'absence de la faune à *Strombus bubonius*; terme de P. Biberson, *C. R. Soc. géol. Fr.*, 4, 1958, p. 67.

(5) *Loc. cit.*

GÉOLOGIE. — *Sur la structure des cuirasses latéritiques ferrugineuses de Conakry.* Note de MM. **Pierre Legoux** et **Fred G. Percival**, présentée par M. Pierre Pruvost.

Les latérites ferrugineuses de Conakry, formées aux dépens d'une péridotite, comportent au-dessus d'une latérite tendre une carapace dans laquelle on voit, de bas en haut, se développer un réseau de fissures qui morcèle la roche et lui imprime une structure pseudo-bréchoïde, passant à une brèche formée *in situ* par effondrement.

La presqu'île de Conakry est constituée d'une latérite ferrugineuse formée aux dépens d'une péridotite (très généralement une dunite), que tous les sondages assez profonds ont recoupée. Cette latérite se présente à la base sous forme d'une roche tendre, jaune, riche en fer, connue localement sous le nom de couche C ou minerai tendre, recouverte d'une cuirasse également ferrugineuse qui est exploitée comme minerai de fer. Le passage sans transition de la péridotite à la couche C avec conservation des textures grenues de la roche plutonique, et donc sans variation de volume, a été mis en évidence par G. Millot et M. Bonifas [1]; la géochimie de cette transformation a été étudiée par M. Bonifas [2].

L'exploitation du minerai de fer permet d'observer le passage de la latérite tendre C à la cuirasse. Une coupe de bas en haut montre les aspects suivants :

Alors que la masse de la roche tendre C est généralement homogène, et laisse souvent voir au microscope un réseau géométrique de mailles reproduisant la texture équigranulaire de la péridotite originelle, la partie supérieure est souvent rubanée; on observe ensuite un développement de fissures subhorizontales conformes au rubanement sur le bord desquelles se produit une induration brune du minerai tendre jaune. Ensuite ces fissures s'élargissent, la croûte indurée cheminant vers le cœur des masses de C, et les fissures se transformant en chenaux de section irrégulière. En même temps, dans des plans perpendiculaires à la pseudo-stratification, se développent d'autres fissures qui s'élargissent également. Lorsque les premières fissures dominent, la roche prend alors un aspect de *pseudo-brèche à éléments aplatis plus ou moins stratifiés*; si les fissures orthogonales prennent le pas on obtient une *pseudo-brèche à éléments anguleux en place.*

Ces aspects, très apparents à la base de la carapace, peuvent être suivis de proche en proche lorsqu'on s'élève dans la cuirasse et même rester visibles jusqu'à la surface topographique actuelle; mais, le plus souvent, le développement des chenaux qui s'anastomosent oblitère de plus en plus les relicts de la roche C. Dans un premier stade, ceux-ci sont encore faciles à reconnaître, mais un certain effondrement de la masse peut les avoir déplacés les uns par rapport aux autres, en même temps que leur dimension moyenne diminue; on a alors une *brèche à éléments anguleux non classés.*

La corrosion continuant à se développer, et l'altération pénétrant plus profondément les morceaux, on passe à une *brèche* à *éléments arrondis*.

Enfin, dans la forme la plus évoluée, la roche prend l'aspect d'*éponge* habituel dans les latérites de surface; mais un examen attentif permet de reconnaître encore de petits éléments de brèche profondément transformés.

Des produits ferrugineux secondaires, de couleurs variées (jaunes, bruns, rouges, violacés), remplissent partiellement les chenaux. Ils ne doivent pas être confondus avec les relicts de C.

Lorsque la corrosion des éléments de brèche à partir des chenaux est extrêmement poussée, ils perdent toute cohésion et la latérite se présente sous l'aspect de masses non consolidées d'un *minerai granuleux ou graveleux* pouvant occuper sur de grandes épaisseurs des fronts de carrière assez étendus. Ce minerai est sans rapport avec les remaniements superficiels de la cuirasse qui conduisent au classique gravillon latéritique.

Dans tous les cas, la liaison structurelle avec la couche C et la péridotite se traduit par la conservation, au cœur des noyaux, du réseau géométrique caractéristique de la texture des péridotites qui, plus ou moins oblitérée, reste observable au microscope.

Au cours de ces transformations, le matériau de la roche C qui était originellement jaune prend successivement des teintes jaune verdâtre, puis brun clair, puis brun chocolat et l'évolution se termine par une induration complète brun foncé. Aussi longtemps que la texture granaluire reste visible, ces modifications d'aspect extérieur ne se traduisent pas dans l'aspect de la roche en plaque mince. Sur une même coupe verticale on peut souvent observer des récurrences de la succession ci-dessus, au gré de la fantaisie de circulation des eaux météoriques.

Nous avons recherché si la structure laminaire qui contrôle le développement du rubanement, puis des fissures principales, a son origine dans la péridotite. D'une part, on voit fréquemment dans la partie supérieure de celle-ci un réseau orthogonal de fissures à maille décimétrique souvent occupées, au voisinage du contact avec la latérite C, par des dépôts calcédonieux. D'autre part, le microscope montre les grains de péridot divisés par de nombreuses craquelures dans lesquelles se développe la serpentinisation et qui sont remplies d'antigorite; ces menues fractures s'ordonnent autour de deux directions générales préférentielles : un réseau principal relativement dense recoupé par un réseau moins serré grossièrement rectangulaire; elles empruntent le clivage $g_1(010)$ lorsqu'il est voisin de leur direction, ou le recoupent lorsqu'il est oblique; sans se prolonger exactement de grain à grain, elles se correspondent souvent entre grains voisins. Quelquefois des zones écrasées traversant plusieurs grains, parallèles à la première direction, sont cimentées par un carbonate (magnésite, ou ankérite?). Enfin une bordure de magnétite, déjà décrite par H. Borchert [3], peut dessiner autour des grains des lignes brisées grossièrement parallèles. Ces observations permettent de penser que la structure lami-

naire de la latérite est déjà préfigurée dans la péridotite elle-même.

Enfin on doit signaler, aussi bien dans la masse de la latérite tendre C que dans la carapace, des bancs durs de goethite cryptocristalline massive, souvent subhorizontaux et anastomosés, dans lesquels se trouvent localement des accumulations, souvent litées, d'un spinelle chromifère qui a été déterminé par M. Bonifas comme étant de la chromopicotite [2]. Ces bancs ont vraisemblablement leur origine dans des ségrégations en forme de septa de la roche ultrabasique. On peut penser que ces ségrégations de spinelles, à l'instar des ségrégations classiques de chromite, se trouvent dans des passées serpentineuses de la roche ultrabasique.

Les coupes profondes observables dans les carrières de Conakry permettent de mettre en évidence la structure essentiellement pseudobréchique de ces latérites; on peut penser que cette structure est fréquente dans de nombreuses latérites autochtones présentant en surface des aspects bréchiques plus ou moins oblitérés [4].

(1) G. Millot et Marthe Bonifas, *Bull. Serv. Carte géol. Als.-Lorr.*, 8 (1), 1955.

(2) Marthe Bonifas, *Contribution à l'étude géochimique de l'altération latéritique, Thèse*, Strasbourg, 6 octobre 1958.

(3) H. Borchert, *in* E. A. Scheibe, *Stahl und Eisen*, 2, février 1954.

(4) *Cf.* notamment R. Maignien, *Contribution à l'étude du cuirassement des sols en Guinée, Thèse*, Strasbourg, 1958.

(*Compagnie Minière de Conakry.*)

GÉOCHIMIE. — *Sur la sulfuration des pétroles bruts.*
Note (*) de M. **Marcel Louis**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'origine des pétroles sulfurés n'a pas encore été établie; on pense que l'introduction du soufre dans les molécules s'est faite, soit au moment de la formation de l'huile, soit ultérieurement dans les gisements suivant un processus qui n'est pas encore connu.

La présente Note a seulement pour but de montrer que certains pétroles peuvent être sulfurés après leur formation.

Nous avons choisi deux pétroles bruts A et B dont l'un, A est déjà partiellement sulfuré et l'autre, B l'est à degré bien inférieur. Nous expliquerons ultérieurement les raisons de ce choix.

Pour éviter les pertes des fractions volatiles au cours des manipulations, nous les avons éliminées au préalable. Nous n'avons donc mis en expérience que le résidu qui demeure après 240° C.

Les échantillons ont été placés dans des barboteurs chauffés au bain-marie et soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré pendant 144 et 252 h. Le gaz circulait à raison de quelques bulles par minute.

Après élimination du soufre libre, cet élément combiné était dosé à la fois sur l'échantillon total et sur ses constituants principaux.

Les résultats sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

	Pétrole A.			Pétrole B.	
	initial.	après 144 h.	après 252 h.	initial.	après 252 h.
Soufre (%)	2,23	2,35	2,98	1,12	1,46
Constitution :					
Asphaltènes	11,2	13,7	11,5	2,4	4,3
Constituants huileux	61,1	61,8	60,8	82,0	81,6
Résines	27,7	24,5	28	15,6	14,1
Soufre dans asphaltènes	3,78	4,12	5,24	3,38	7,30
» » constituants huileux	1,04	1,29	1,36	0,71	0,85
» » résines	2,83	3,17	3,45	3,45	2,67

Sur les deux échantillons étudiés et avec nos conditions expérimentales, il y a eu fixation de soufre : 5 % sur A après 144 h et 33 % après 252 h et 30 % sur B après 252 h. Le soufre s'est fixé en général sur tous les constituants, sauf sur les résines de B. Dans ce cas, la diminution de la teneur en soufre peut être attribuée au fait qu'une partie des résines se sont transformées en asphaltènes, puisque ceux-ci, dans la constitution, passent de 2,4 à 4,3 et qu'ils sont notablement plus sulfurés.

(*) Séance du 6 avril 1959.

(*Département de Géochimie, Institut français du Pétrole.*)

SÉDIMENTOLOGIE. — *Note préliminaire sur les sédiments de l'étang de Thau* [1]. Note de M. **Georges Kurc**, présentée par M. Pierre Pruvost.

L'étang de Thau est la plus grande nappe d'eau salée du Bas-Languedoc. Sa superficie est de 7 500 ha environ. Un cordon littoral sableux le sépare de la mer avec laquelle il communique de façon permanente par les canaux de Sète et accidentellement par des « graus » presque toujours colmatés. Son maximum de profondeur ne dépasse pas 10 m au centre de l'étang proprement dit qui se prolonge au Nord par la Crique de l'Angle, peu profonde à l'exception d'un entonnoir, la Bise (ou Abysse), qui atteint 28 m et à l'Est par l'étang des Eaux-Blanches. Ses caractéristiques hydrologiques sont celles d'un milieu sub-marin dont la salinité varie au cours de l'année de 30,84 à 38,55 ‰ et la température de 0 à 24° [2].

Les observations exposées ci-dessous ont débuté en décembre 1956. Elles ont porté essentiellement sur 83 dragages, 27 carottages et 127 prélèvements d'eau. Cinq échantillons de fonds ont été pris en plongée sous-marine. Des coupes bathymétriques ont été obtenues par sondages ultrasonores.

SÉDIMENTOLOGIE. — 1° *Granulométrie.* — Il a été procédé à l'analyse granulométrique réduite des sédiments récoltés; trois fractions ont été séparées :

a. la fraction grossière ($x > 2$ mm) essentiellement composée de coquilles brisées ou entières de lamellibranches et de gastéropodes, et de quelques graviers;

b. la fraction sableuse ($2 \text{ mm} > x > 0{,}05$ mm) constituée de grains de quartz et de débris calcaires d'origine organique;

c. la fraction fine ou vase ($x < 0{,}05$ mm).

La fraction grossière qui peut représenter 58 % du poids de sédiment sec dans l'étang des Eaux-Blanches et le long de la rive nord du Grand Étang est peu abondante dans la partie centrale où son pourcentage n'est que de 1 à 7 %.

Le sable dépasse rarement 10 % sauf sur les flancs de la Bise où il est composé de débris coquilliers, et le long du littoral sud où il est quartzeux et présente la même composition minéralogique que le sable du lido [3].

Enfin la fraction fine est presque partout prédominante, notamment au centre du Grand Étang (60 à 99 %).

2° *Minéralogie.* — L'examen de cinq échantillons de vase par diffraction X montre que le quartz et la calcite sont dominants. Les minéraux argileux sont représentés par la kaolinite et un mica-illite. Les cinq échan-

tillons révélaient la présence de pyrite vraisemblablement authigène. Les feldspaths sont présents partout.

3° *Matière organique.* — La teneur en matière organique étudiée dans 15 échantillons de vase provenant de divers points de l'étang, montre une variation du carbone organique comprise entre 0,60 et 4,61 %; le taux d'azote varie de 0,11 à 0,61 %; les valeurs du rapport C/N sont comprises entre 5,45 et 10,02, la valeur la plus fréquente étant voisine de 7.

4° La teneur en eau des sédiments s'établit entre 30 et 69 % du poids humide, la valeur la plus fréquente étant voisine de 50 %.

MICROFAUNE BENTHIQUE. — L'examen microscopique des sédiments a révélé une grande abondance de tests de micro-organismes dans la fraction sableuse. Cette faune, composée de Foraminifères et d'Ostracodes marins adaptés à un milieu sujet à des variations importantes, fait l'objet d'une étude qualitative et quantitative.

Les Foraminifères sont répartis par zones concentriques de plus en plus riches depuis le milieu du Grand Étang, où ces organismes sont rares, jusqu'aux rives, près desquelles ils sont nombreux. La côte nord est plus particulièrement caractérisée par l'abondance des Rotalidés. Le secteur sud-ouest semble être le plus favorable à la vie des organismes benthiques et notamment des Miliolidés et des Nonionidés.

La faune des Ostracodes, assez riche en espèces, est relativement pauvre en individus. Sa répartition est comparable à celle des Foraminifères. Cependant la station qualitativement et quantitativement la plus riche est située dans l'étang des Eaux-Blanches.

Les espèces les plus fréquentes de cette micro-faune benthique sont :

FORAMINIFÈRES ([4]) :

Rotalidæ : *Rotalia beccarii* (L.) var. *tepida* Cushman.

Nonionidæ : *Elphidium macellum* (Fichtel et Moll);
Nonion depressulum (Walker et Jacob);
Elphidium lidoense Cushman.

Miliolidæ : *Massilina secans* d'Orbigny;
Quinqueloculina berthelotiana d'Orbigny;
Quinqueloculina vulgaris d'Orbigny;
Quinqueloculina atlantica Boltovskoy;
Triloculina oblonga (Montagu);
Triloculina cuneata Karrer;
Triloculina labiosa d'Orbigny;
Triloculina marioni Schlumberger.

Buliminidæ : *Bulimina elegans* d'Orbigny;
Bulimina elongata d'Orbigny;
Bulimina marginata d'Orbigny;
Bulimina lævigata Will;
Bolivina tortuosa Brady.

OSTRACODES [5] :

Cytheridæ : *Loxoconcha rhomboidea* (Fisher);
Callistocythere flavidofusca Ruggieri;
Leptocythere fabæformis G. W. Muller;
Aurila emarginata (Sars);
Xestoleberis aurantia (Baird);
Cyprideis torosa Jones.

Les relations entre la répartition de cette faune et son cadre écologique et sédimentologique feront l'objet de publications ultérieures.

(1) Étude effectuée à l'Institut scientifique et technique des Pêches maritimes, dans le cadre de ses recherches sur les étangs méditerranéens, avec la collaboration de l'Institut Français du Pétrole.

(2) J. AUDOUIN, *Rev. Trav. Inst. Pêches marit.*, 21, n° 3, 1957, p. 357-375.

(3) L. SUDRY, *Ann. Inst. océanogr. Monaco*, 1, n° 10, 1910, p. 1-210.

(4) Détermination des types par Y. Le Calvez (Bur. Rech. géol. géophys. et minières).

(5) Détermination des types par N. Grekoff (Inst. Français du Pétrole).

(*Institut Scientifique et Technique des Pêches maritimes.*)

PHYSIQUE DU GLOBE. — *Dimension et numération des poussières de l'atmosphère en altitude.* Note de M. **René Challande**, présentée par M. Leprince-Ringuet.

Une étude faite par des méthodes appliquant les propriétés de la radioactivité et de la précipitation électrostatique, montre qu'à 3 600 m d'altitude, l'air présente une notable concentration en poussières fines.

Au cours d'études entreprises au laboratoire du Centre National de la Recherche Scientifique à l'Aiguille du Midi, situé à 3 616 m d'altitude, nous avons pu obtenir des résultats concernant la teneur en poussières de l'air en montagne pendant la première quinzaine d'octobre 1958.

Les poussières ont été recueillies par différentes méthodes appropriées aux dimensions moyennes des particules :

1° Pour une collection d'ensemble, nous nous sommes servis d'un filtre cellulosique (1) placé au devant d'un aspirateur fonctionnant en permanence. Un volume de 261 m^3 d'air a été ainsi filtré. Les particules retenues par le filtre ont été examinées au microscope et nous pouvions mesurer convenablement les diamètres des poussières jusqu'à la dimension minimum de 5 μ. Nous avons calculé la teneur en poussières dont les diamètres s'échelonnaient entre 5 et 80 μ répartis ainsi :

91,2 % entre 5 et 10 μ;

7,7 % entre 10 et 50 μ;

1,1 % supérieurs à 50 μ.

L'air aspiré contenait 206 particules par litre et présentait une radioactivité artificielle de $0{,}78 . 10^{-12}$ C/m^3. Le filtre a été fourni par le service électronique du Commissariat à l'énergie atomique et les mesures de radioactivité exécutées par Mme Jehanno.

En assimilant grossièrement les particules à des sphères et en leur attribuant la masse spécifique de 2 g/ml, leur poids, calculé, serait de $2 . 10^{-7}$ mg par litre d'air.

2° Nous avons utilisé, d'autre part, un tube de précipitation électrique. Nous avons mis à profit la propriété d'un tel appareil de séparer les particules suivant leur dimension (2). Notre attention était portée vers les particules submicroniques. Elles étaient recueillies sur des porte-objets de microscope électronique. Ce dernier, situé à Genève et mis à notre disposition par M. Kellenberger, directeur du département de Microscopie à l'Institut de Physique, permettait d'avoir des clichés peu de temps après les prélèvements. On évitait ainsi la destruction des membranes de prélèvement particulièrement fragiles et d'existence éphémère en réduisant leur séjour dans des conditions atmosphériques défavorables.

Nous avons fait trois prélèvements dans des conditions météorologiques différentes. Les variations du taux de particules submicroniques solides autour d'une valeur moyenne sont faibles : par temps sec et vent du Sud, ainsi que par vent d'Est, on note une augmentation de 10 % de ce taux, tandis qu'en absence de vent, avec le brouillard et faible chute de neige, une diminution de 20 %. Ce résultat inclinerait à penser à une constance du taux de submicroniques dans l'air en altitude en cet endroit.

Ce taux est remarquablement élevé : $4,5.10^6$ particules par litre. Ce résultat inattendu ne pouvait pas être aperçu par une méthode pondérale. La masse totale par litre de ces particules est certainement inférieure à 10^{-8} mg (on ne peut faire que des hypothèses sur leur masse spécifique), donc en dessous de l'erreur expérimentale relative à la mesure de la masse des particules plus grosses que le micron. A titre indicatif, nous signalons que des mesures faites au premier étage de la tour Eiffel, avec le même appareil, a fourni la valeur moyenne de $3,8.10^8$ particules par litre, soit environ 100 fois plus qu'en altitude.

(1) Filtre Hyn variété jaune 97 % des papeteries de Creysse.
(2) *Journal des Recherches du C. N. R. S.*, 32, 1955, p. 309.

PHYSIQUE DE L'ATMOSPHÈRE. — *Présence de la raie* 3 3o3 Å *dans le spectre d'émission de nuages artificiels de sodium.* Note (*) de Mme **Arlette Vassy** et M. **Étienne Vassy**, présentée par M. André Danjon.

On a observé le doublet 3 3o3 (4P-3S) dans la lumière émise par des nuages de sodium éjectés à partir de fusées *Véronique*. Deux tirs ayant été effectués, l'un au crépuscule, l'autre à l'aube, seul celui du matin a montré la présence de la raie ultraviolette, bien que la raie jaune y soit moins intense.

Des expériences d'éjection de nuages de sodium en haute altitude ont été effectuées à partir de fusées [1]; elles résultaient d'une suggestion de D. R. Bates [2]. La luminosité, observée du sol, présente dans son

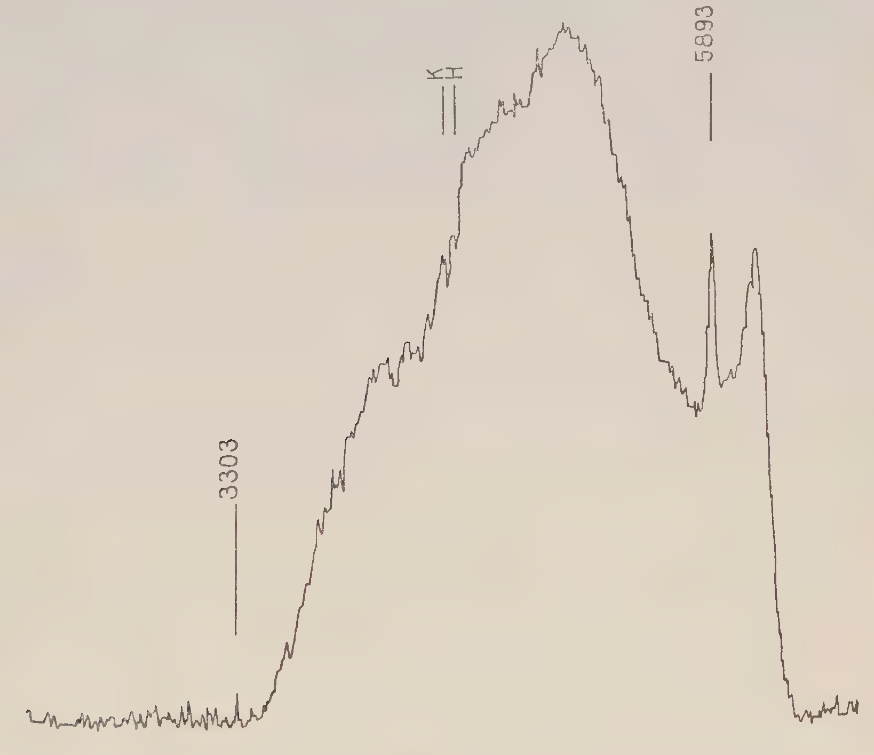


Fig. 1.

spectre le doublet $D_1 - D_2$ à 5 890-5 896 Å. Lors d'une expérience récente, C. D. Cooper, E. R. Manring et J. F. Bedinger [3] ont recherché à l'aide d'un spectrographe à optique de quartz à $f/2$ la présence du doublet 3 3o3 (4P — 3S); ils n'ont trouvé qu'une émission très faible; une première tentative [4] avait donné un résultat nul.

Des fusées *Véronique* ont été tirées le 10 mars 1959 à 18 h 40 m (T. U.), soit 20 m après le coucher du Soleil et le 12 mars à 05 h 44 m (T. U.), soit 25 m avant le lever du Soleil, et du sodium a été éjecté sur la partie

élevée de la trajectoire. Nous disposions d'un poste d'observation à Colomb-Béchard, à une distance de 120 km du lieu du tir, et nous avons cherché à observer la raie ultraviolette à l'aide d'un spectrographe à optique d'uviol, calculé par A. Arnulf, et ouvert à $f/1$. L'image de la traînée lumineuse était projetée sur la fente au moyen d'un achromat quartz-fluorine, et l'ensemble était pointé en direction au moyen d'une lunette de visée solidaire du spectrographe. Nous avons utilisé des plaques O*a*F, sensibles depuis 6 800 Å jusque dans l'ultraviolet, c'est-à-dire que nous obtenons sur le même spectre la raie jaune et la région ultraviolette, ce qui permet une évaluation des intensités relatives des deux raies.

Un seul spectre a été obtenu lors de chaque tir : le 10 mars au crépuscule avec 30 m d'exposition, le 12 mars à l'aube avec 15 m.

Sur le premier, il n'y a pas trace de la raie 3 303. Sur le deuxième, la présence de cette raie est indubitable (la figure ci-jointe reproduit un enregistrement au microdensitomètre), et cependant, par suite de la moindre durée d'exposition, le doublet 5 893 y est beaucoup moins intense que le 10 mars. Ajoutons que dans le spectre du 12 mars, la raie 3 303 ne se présente que sur une partie de la hauteur du spectre, ce qui dénote que l'excitation de ce doublet se produit seulement dans une zone étroitement localisée.

Il semblerait donc que la raie 3 303 serait émise beaucoup plus facilement à l'aube qu'au crépuscule; cela résulterait aussi du fait que Bedinger, Manring et Ghosh [4] n'ont pas observé la raie ultraviolette dans les tirs du soir et de la nuit, et que les autres auteurs [3] l'ont aperçue faiblement au tir du matin. Toutefois pareille assertion mérite, pour être maintenue, une étude portant sur plusieurs autres tirs. Nous retiendrons seulement le fait que la raie jaune et la raie ultraviolette ne sont ni coexistantes, ni covariantes.

Des spectres de comparaison effectués les jours suivant les tirs, à la même heure, en visant dans la même direction ne nous ont pas montré l'existence de la raie. D'ailleurs en 1940, nous avions recherché systématiquement sa présence dans le spectre d'émission du ciel crépusculaire à l'aide d'un spectrographe en quartz ouvert à $f/1$, et malgré la présence à cette longueur d'onde d'un minimum d'absorption des bandes de Huggins de l'ozone, nous n'avions pu la mettre en évidence.

(*) Séance du 6 avril 1959.

[1] H. D. Edwards, J. F. Bedinger, E. R. Manring et C. D. Cooper, *The Airglow and Auroræ*, Pergamon Press, 1955, p. 122.

[2] D. R. Bates, *J. Geophys. Res.*, 55, 1950, p. 347.

[3] C. D. Cooper, E. R. Manring et J. F. Bedinger, *J. Geophys. Res.*, 63, 1958, p. 369.

[4] J. F. Bedinger, E. R. Manring et S. N. Ghosh, *J. Geophys. Res.*, 63, 1958, p. 19.

(*Laboratoire de Physique de l'Atmosphère de la Faculté des Sciences de Paris.*)

PHYSIOLOGIE VÉGÉTALE. — *La prolifération* in vitro *du cambium dormant de* Vitis rupestris, *provoquée par* Bacillus megaterium, *dépend d'un facteur diffusible, présent dans le milieu de culture de cette bactérie.* Note de M. **Jean Fallot**, présentée par M. Raoul Combes.

La prolifération *in vitro* du cambium dormant de *rupestris du Lot* est due à un facteur présent dans un milieu synthétique simple de culture de *Bacillus megaterium* ainsi que dans son filtrat stérile; ce facteur traverse une membrane de collodion; il est, en outre, diffusible dans la gélose. Sa formation ne nécessite aucune interaction tissu de vigne-cellules bactériennes.

J'ai déjà signalé que les segments de tiges de *Vitis rupestris* (var. *rupestris du Lot*) prélevées pendant l'hiver, ne prolifèrent pas dans un milieu synthétique simple. Par contre, lorsqu'on ensemence simultanément un segment et l'une des trois souches utilisées de *Bacillus megaterium*, l'explantat prolifère abondamment [1].

Ces expériences ne permettaient pas de savoir si le contact entre le segment de vigne et la bactérie était indispensable à la prolifération. On sait en effet que, dans le cas du crown gall, la production par *Agrobacterium tumefaciens* du principe inducteur de la tumeur est sous la dépendance de « facteurs de blessure » de la plante [2], [3], [4].

Pour aborder ces problèmes, deux techniques différentes mais complémentaires, ont été utilisées.

La première est celle mise au point par F. Nysterakis [5] qui, dans l'étude de certaines interactions, cultive deux organismes distincts dans un même milieu, de part et d'autre d'une membrane de collodion (A) en forme de sac (*fig.* 1). Ce dernier est fixé d'une manière étanche à la partie inférieure d'un cylindre en verre (B). L'ensemble forme un véritable tube de culture, maintenu dans un autre récipient de diamètre supérieur (C).

Dans ce travail, la membrane est préparée selon la technique de Borrel-Malfitano [6] à l'aide d'un mélange d'éther (70 ml), d'alcool absolu (30 ml), de nitro-cellulose (5 g) et d'alcool à 95° (10,5 ml). Le milieu de culture, introduit aseptiquement, atteint le même niveau dans les deux récipients, au-dessous du cylindre B; dans le sac de collodion, ce milieu est gélosé à 8 %; il est gélosé ou non dans le tube extérieur. Le segment de tige de vigne (D) est placé verticalement dans le tube intérieur et la bactérie (M) ensemencée ou non dans le tube extérieur. Pour les cultures avec bacilles, l'inoculation suit immédiatement la mise en place des explantats.

La seconde méthode, mise au point par Heller [7], consiste à cultiver des tissus végétaux en milieu liquide, sur des supports de papier filtre.

Ici, des segments de vigne placés horizontalement sur le papier filtre sont cultivés dans 25 ml des milieux suivants : *a.* milieu de base liquide; *b.* milieu de base auquel *B. megaterium* a été inoculé au moment de l'ense-

mencement de l'explantat; *c.* filtrat stérilisé sur bougie Chamberland L 5, ajusté à pH 6, et provenant de cultures immobiles de *B. megaterium* incubées dans le milieu de base à 23° C ± 1, pendant 18 jours.

Les autres techniques et conditions de cultures ont été indiquées antérieurement [1]. Les résultats obtenus sont les suivants :

Explantats cultivés dans les « tubes » à collodion, selon la première technique.

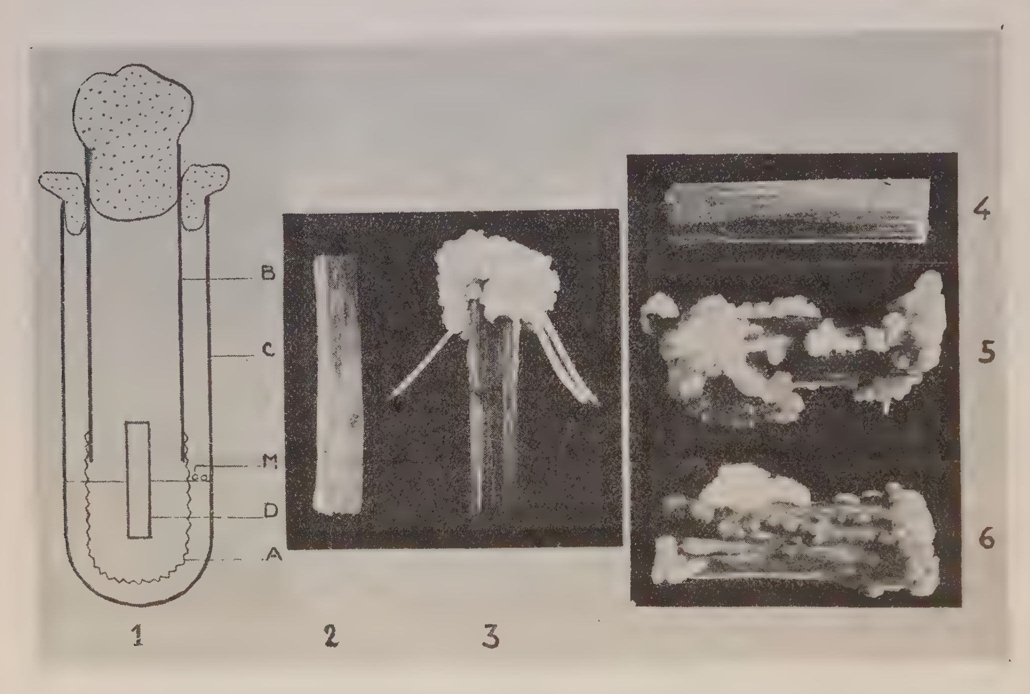


Fig. 1. — Schéma du dispositif permettant de cultiver le bacille et l'explantat dans un même milieu, de part et d'autre d'une membrane de collodion.

Réactions des segments de tiges de *V. rupestris* prélevées pendant l'hiver et cultivés dans :

Fig. 2. — Milieu de base gélosé stérile.

Fig. 3. — Même milieu, en présence de *B. megaterium* à l'extérieur du tube à collodion.

Fig. 4. — Milieu de base liquide stérile.

Fig. 5. — Milieu de base liquide auquel le bacille a été inoculé.

Fig. 6. — Filtrat stérile de cultures immobiles du bacille.

— Les cultures témoins — dans lesquelles *B. megaterium* n'a pas été inoculé au milieu placé à l'extérieur du sac en collodion — n'ont pas proliféré (*fig.* 2). Celles, inoculées, — dans lesquelles le milieu solidifié portant l'explantat était resté stérile — ont proliféré abondamment à partir du 18e jour et dans la proportion de 60 %; elles ont produit parfois des racines (*fig.* 3).

Explantats cultivés dans le milieu liquide et dans les filtrats, selon la deuxième technique. — Les segments cultivés dans le milieu de base sans bactérie n'ont pas proliféré (*fig.* 4). Les cultures qui avaient reçu la bactérie au moment de l'ensemencement des explantats, ont commencé à se développer à partir du 20e jour (*fig.* 5). Enfin, les segments placés dans les

filtrats stériles ont également commencé à proliférer à partir de la même date (*fig.* 6).

De l'ensemble de ces faits, on peut conclure que :

1° Les cultures de *B. megaterium* en milieu très simple, gélosé ou non, contiennent un principe actif qui traverse la membrane du collodion utilisé, diffuse dans le milieu gélosé portant l'explantat et provoque la prolifération du cambium dormant de *rupestris du Lot.*

2° Des filtrats de cultures immobiles de *B. megaterium*, âgées de 18 jours, provoquent la prolifération de ce cambium au même titre que la bactérie.

3° Ni interaction, ni contact direct entre tissu de vigne et cellules bactériennes ne sont indispensables à la formation du principe actif.

(1) J. Fallot, *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 295.

(2) R. M. Klein, *Quart. Rev. Biol.*, 30, 1955, p. 207.

(3) A. C. Braun, *Ann. Rev. Plant.*, 5, 1954, p. 132.

(4) P. Manigaulgt, A. Comandon et P. Slizewicz, *Ann. Inst. Past.*, 91, 1956, p. 114.

(5) Communication personnelle.

(6) *In* Duclaux, *Ultrafiltration*, 1, 1945, p. 18, Hermann, Paris.

(7) *Ann. Sc. nat. Bot.*, 2e série, 14, 1953, p. 1-223; *Thèse*, Paris.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur la présence de la linase dans la levure de boulangerie.* Note de M. **Émile André** et Mlle **Monique Maille**, présentée par M. Marcel Delépine.

Les auteurs indiquent qu'on peut pratiquer avec exactitude le dosage du linamaroside dans les tourteaux de lin en ajoutant au macéré aqueux de la poudre de tourteau un peu de levure de boulangerie qui apporte un important renfort de linase. Son emploi est préférable à celui des graines de lin fraîches, broyées, qui nécessitent un dosage préalable du linamaroside qu'elles apportent en même temps.

Dans de précédentes Notes [1], nous avons indiqué que le linamaroside contenu dans la graine de lin n'est hydrolysé que lentement et incomplètement par l'émulsine des amandes douces, mais qu'elle l'est au contraire plus rapidement et complètement par le ferment spécial « linase » contenu dans la graine de lin fraîche. Émulsine et linase ne sont pas, comme cela est affirmé parfois dans certains traités de Biochimie végétale, deux ferments identiques qu'on peut réunir, avec d'autres ferments de même nature, sous le nom de glucosidase β. Nous avons pu établir, en outre, que la linase est nettement plus sensible que l'émulsine à l'action de la chaleur en milieu aqueux.

En étudiant, au point de vue de leur teneur en linamaroside, divers tourteaux de lin vendus aux éleveurs par les industriels de l'huilerie comme aliments du bétail, nous avons constaté que ces tourteaux, finement broyés et mis à macérer dans l'eau, ne dégagent qu'une quantité infime d'acide cyanhydrique, quantité de beaucoup inférieure à celle que dégagent, dans les mêmes conditions, les graines dont les tourteaux proviennent. Cette particularité est due au fait que les traitements que les industriels font subir aux graines détruisent plus ou moins complètement la linase. Si, en effet, on ajoute à la bouillie de poudre de tourteau une petite quantité de graines de lin fraîches, broyées, on constate alors un dégagement d'acide cyanhydrique qui correspond à celui que l'étude des graines d'origine permet de prévoir.

Le ferment émulsine a été beaucoup plus étudié que le ferment linase qui lui est semblable, mais non identique. Dès 1893, Bourquelot [2] a signalé la présence de l'émulsine dans divers champignons; la même année, E. Gérard [3] indiquait qu'il existe un « ferment agissant comme l'émulsine » dans la moisissure dite *Penicillium glaucum*; en 1894, Émile Fischer [4] reconnut le premier l'existence d'un ferment analogue à l'émulsine parmi les nombreux ferments que sécrète la levure de bière; le fait fut confirmé par la suite par Bourquelot, Hérissey et Bridel [5].

Il est facile de se procurer, soit de la levure de brasserie, soit de la levure de boulangerie. Cette circonstance nous a incités à étudier quelle pour-

rait être l'action de ces produits quant à la décomposition hydrolytique du linamaroside.

Rappelons d'abord qu'une différence importante existe entre ces deux sortes de levures. La levure de brasserie se développe en milieu *anaérobie*; elle n'est qu'un sous-produit de l'industrie brassicole. Au contraire, la levure de boulangerie se développe en milieu *aérobie*, elle n'est pas un sous-produit, elle est fabriquée pour elle-même et l'on accroît grandement le rendement en levure en faisant circuler dans le liquide où on la cultive un courant d'air divisé en fines bulles.

Nos expériences ont été conduites de la façon suivante : une prise d'essai du tourteau à analyser (10 g) est réduite en poudre fine et mise à macérer pendant 24 h dans 200 ml d'eau distillée, le tout étant maintenu à la température ambiante (15 à 20° C). Après quoi on entraîne par la vapeur d'eau l'acide cyanhydrique qui a pris naissance. Celui-ci est dosé dans le distillat par la méthode cyano-argentimétrique bien connue de Liebig-Denigès.

Les essais comparatifs suivants ont été opérés : 1° dosage pratiqué avec la poudre de tourteau seule; 2° avec la même poudre de tourteau additionnée de 2 g de levure fraîche de brasserie, comprimée, représentant environ un tiers de son poids de matière sèche; 3° avec la poudre de tourteau additionnée de 2 g de levure fraîche de boulangerie, comprimée (30 % de son poids de matière sèche); 4° enfin, avec la poudre de tourteau additionnée de 2 g de graines de lin récentes broyées.

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Les valeurs chiffrées figurant dans chaque colonne représentent la quantité d'acide cyanhydrique dégagée rapportée à 1000 g du tourteau mis en œuvre.

Dosages de l'acide HCN *dégagé par divers échantillons de tourteaux de lin du commerce.*
(Résultats rapportés à 1 000 g de tourteau.)

Tourteau examiné.	Mis à macérer seul.	Mis à macérer avec levure de brasserie D.	levure de brasserie A.	levure de boulangerie.	graines de lin fraîches broyées.
Tourteau de lin (Argentine n° 2)...	0,10	0,20	0,20	0,28	0,32
» » (Dieppe n° 3)......	0,05	0,16	0,19	0,38	0,37
» » (Jouy n° 8)........	0,06	0,11	–	0,38	0,39
» » (Extraction n° 9)...	0,06	0,10	0,11	0,36	0,36
» » (Expeller n° 10)....	0,05	0,19	0,16	0,40	0,35

(*) Naturellement lorsqu'on fait usage de graines de lin broyées, on doit, au préalable, déterminer la quantité de HCN apportée par les 2 g de graines ajoutées de façon à pouvoir faire la correction nécessaire.

De la lecture des données numériques qui figurent dans le tableau ci-dessus il résulte :

1° que la levure de brasserie ne décompose que faiblement et incomplètement le linamaroside contenu dans les tourteaux de lin du commerce;

2° qu'au contraire, la levure de boulangerie apporte avec elle de la linase en quantité plus grande et que son activité biochimique vis-à-vis du linamaroside est en tous points comparable à celle du ferment qui existe dans la graine de lin fraîche. Nous avons reconnu, en outre, que la linase de la levure de boulangerie est tout aussi sensible à l'action de la chaleur que celle des graines de lin, caractère qui la différencie de l'émulsine des amandes douces qui est beaucoup plus thermorésistante.

(1) *Comptes rendus*, 246, 1958, p. 3272; 245, 1957, p. 361 et 1743; 244, 1957, p. 2091.
(2) *Comptes rendus*, 117, 1893, p. 383.
(3) *J. Pharm. et Chim*, [5], 28, 1893, p. 11 et 385.
(4) *Berichte d. d. chem. Ges.*, 27, 1894, p. 2985 et 3479.
(5) *C. R. Soc. Biol.*, 73, 1912, p. 64.

CHIMIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques saponosides cristallisés de* Mollugo nudicaulis *Lamk.* (*Aizoacées*). Note de M. **Antoine Sosa**, présentée par M. Marcel Delépine.

L'auteur a isolé de *Mollugo nudicaulis* six saponosides cristallisés, de saveur très amère. Les uns contiennent trois oses différents dont le rhamnose, le glucose, le galactose ou l'arabinose et les autres un seul ose (glucose ou arabinose). Leurs aglycones appartiennent soit à la série stérolique ($C_{27}H_{42}O_4$, $C_{27}H_{44}O_6$), soit à la série triterpénique ($C_{30}H_{50}O_5$), soit à un autre groupe ($C_{23}H_{38}O_3$, $C_{26}H_{44}O_6$, $C_{33}H_{54}O_4$).

Dans un récent travail sur un flavonoloside isolé du complexe plombique de *Mollugo nudicaulis* [1] j'ai rapporté qu'il était accompagné d'une autre substance glucosidique (composé A du tableau). Nous décrirons aujourd'hui ce dernier corps ainsi que cinq autres hétérosides (B, C, D, E, F) isolés à l'état cristallisé à partir du filtrat séparé du complexe plombique. Le mode opératoire utilisé pour le fractionnement hétérosidique peut être résumé comme suit. L'extrait alcoolique de la plante, agité à l'éther, est déféqué au sous-acétate de plomb : on a ainsi un précipité plombique (I) et un filtrat (II) qui mousse abondamment sous pression réduite. L'extrait méthanolique de (I), débarrassé de l'excès de plomb, abandonne d'abord un saponoside A, puis dans les eaux mères le flavonoloside déjà décrit.

Saponosides				Sapogénols	
Nom.	F (bloc) (°C).	Réaction avec SO_4H_2.	Sucres.	Formule.	F (bloc). (°C).
A.........	269	Rouge	Rh-Gal-Gl (ou Ar)	$C_{30}H_{50}O_5$	206-207
B.........	293-294	Jaune	Gl	$C_{27}H_{42}O_4$	287-288
C.........	241	»	Ar	$C_{23}H_{38}O_3$	298
D.........	247-248	Orangé	Rh-Gl-Ar	$C_{26}H_{44}O_6$	239
E.........	285-286	Rouge	Rh-Gl-Gal	$C_{27}H_{44}O_6$	221
F.........	304	»	Rh-Gl-Ar	$C_{33}H_{54}O_4$	154

D'autre part le filtrat (II) est saturé par H_2S, puis à nouveau filtré : dans le précipité de PbS reste absorbé un autre saponoside B qu'on entraîne par l'eau et par l'alcool. Finalement le filtrat (II *a*) séparé du SPb est distillé à sec, sous vide. Le sirop est repris à chaud : 1° par l'acétone + 7 % d'eau; 2° par l'acétate d'éthyle saturé d'eau : ces deux solvants conduisent à un même saponoside C. On continue l'extraction du sirop avec de l'acétone de plus en plus riche en eau : 3° avec l'acétone + 15 % d'eau on obtient le saponoside D; 4° l'acétone contenant 20 % d'eau aboutit aux saponosides E et F; ce dernier se sépare des eaux mères de cristallisation de E.

Saponosides. — Ils ont été purifiés par recristallisation dans l'éthanol à 90 %, l'acétone + 5 à 15 % d'eau, l'acétate d'éthyle saturé d'eau, l'acétone + CH_3OH (1 : 1) + 5-10 % d'eau. Les rendements en produits purs varient de 10 (F) à 300 mg (D) à partir de 1 kg de plante sèche.

Propriétés. — Ils sont tous incolores, se présentent à l'état cristallisé, et ont un goût très amer. Leur point de fusion oscille entre 241 et 304° (*voir* tableau). Le $[\alpha]_D^{20}$ de A et C est faiblement lévogyre : — 10° et — 14° respectivement (leurs aglycones sont dextrogyres; *voir* plus loin).

Leur pouvoir aphrogène est élevé pour A et D, moyen pour E et F, et bas pour B et C. Étant donné la très faible solubilité de ces substances dans l'eau, la détermination précise de leur indice hémolytique (sur du sang de lapin défibriné, à pH 7,4) présente quelques difficultés : néanmoins les saponosides A et B semblent être les plus actifs (I. H. env. 1/32 000 et 1/16 000), suivent D et E.

Analyse élémentaire (%). — (A) : C 54,33; H 9,06. (B) : C 60,68; H 8,92. (E) et (F) : C 55,4; H 8,8. Ils ne renferment pas d'azote.

Hydrolyse. — Les hétérosides ont été dédoublés par chauffage sur bain-marie (2 h), avec HCl 2N ou H_2SO_4 1,5 N. Nous avons pu ainsi : 1° Caractériser la partie glucidique par chromatographie sur papier en utilisant cinq systèmes solvants différents [2]; ces sucres divers sont : le glucose (Gl), le galactose (Ga), le rhamnose (Rh) et l'arabinose (Ar) (*voir* tableau). 2° Isoler, analyser et déterminer la formule brute des aglycones respectifs (sapogénols).

Ces saponosides et leurs sapogénols donnent tous les réactions colorées (plus ou moins nuancées) des composés stéroïdiques et triterpéniques : réaction à l'acide sulfurique concentré, réaction de Liebermann, chlorure de thionyle + trace de $SbCl_3$ (Noller), acide trichloracétique + $CHCl_3$ sur papier, etc.

Au point de vue glucidique, ces saponosides peuvent être classés en deux groupes qu'on peut différencier à l'aide de deux réactifs : H_2SO_4 concentré, sur les cristaux, et l'acide trichloracétique + $CHCl_3$ sur papier : *a.* Ceux qui possèdent un seul sucre : glucose (B), arabinose (C); réaction colorée : jaune et jaune pâle. *b.* Tous les autres qui possèdent au moins trois sucres différents (A, D, E, F); réaction colorée rouge et violacée respectivement. Parmi ces derniers on remarque la présence constante du rhamnose, presque constante du glucose, puis celle du galactose et de l'arabinose, suivant les cas. On peut remarquer l'*action solvante sélective* de l'acétone contenant 7 % d'eau pour l'extraction du saponoside C (un seul ose, l'arabinose), alors que pour extraire les saponosides suivants à trois oses différents (D, E, F) il a fallu utiliser l'acétone plus fortement hydratée (15-20 % d'eau).

Sapogénols. — Le taux d'aglycone isolé des saponosides est variable : 43,9 pour E, 49,2 pour A et 50,6 % pour B. Ils ont été purifiés par cristallisation dans l'éthanol et l'acétone hydratés puis dans l'acétone $+CH_3OH+H_2O$: petits cristaux incolores fondant entre 154 et 298° (le point de fusion est généralement inférieur à celui du saponoside correspondant). A et C sont dextrogyres : $[\alpha]_D^{20}$ + 23 et + 77° respectivement (dans CH_3OH).

Ils sont insaturés et fixent du brome dans le Cl_4C. Ils contiennent au

moins un groupe carbonyle (*voir* spectres infrarouges) dosable par photocolorimétrie avec la méthode à la dinitro-2.4 phénylhydrazine de Lappin et Clark (1951); nous avons isolé d'ailleurs le dérivé cristallisé correspondant au sapogénol A.

Deux de ces sapogénols appartiennent au groupe stérolique, en C_{27} : celui du saponoside B, $C_{27}H_{42}O_4$ combiné à un seul ose (glucose) et celui du saponoside E, $C_{27}H_{44}O_6$ combiné à trois oses différents. Les quatre autres sapogénols appartiennent soit à la série triterpénique, en C_{30} : aglycone du saponoside A, $C_{30}H_{50}O_5$, combiné à trois oses, soit à un autre groupe non classé : le sapogénol C, $C_{23}H_{38}O_3$, combiné à un seul sucre (arabinose), le sapogénol D, $C_{26}H_{44}O_6$ uni à trois oses, et finalement le sapogénol F, $C_{33}H_{54}O_4$, combiné aussi à trois sucres différents.

Analyse des sapogénols (%). — (A) : $C_{30}H_{50}O_5$, calculé %, C 73,43; H 10,27; trouvé %, C 73,74-73,41; H 10,08-10,19. (B) : $C_{27}H_{42}O_4$; calculé %, C 75,31; H 9,83; trouvé %, C 75,52-75,28; H 10,03-9,89. (C) : $C_{23}H_{38}O_3$, calculé %, C 76,19; H 10,57; P. M. 362,5; trouvé %, C 76,30-76,39; H 10,34-10,49; P. M. 350. (D) : $C_{26}H_{44}O_6$, C 68,99; H 9,80; P. M. 452,6; trouvé %, C 69,16-69,03; H 9,73-9,70; P. M. 422. (E) : $C_{27}H_{44}O_6$, calculé %, C 69,79; H 9,55; trouvé %, C 69,82-70,07; H 9,42-9,68. (F) : $C_{33}H_{54}O_4$, calculé %, C 76,99; H 10,57; trouvé %, C 77,04-76,85; H 10,51-10,65.

Spectres d'absorption. — Dans l'ultraviolet les sapogénols B et D présentent dans l'éthanol un maximum d'absorption vers 255 mμ (ε 6 890 et 4 480 respectivement) et un minimum à 220 mμ. La glucosidification du sapogénol B déplace le λ_{max} vers 281 mμ ($E^{1\%}_{1\,cm}$ 0,48 au lieu de 160). Le λ_{max} du sapogénol C est à 250-255 mμ (ε 3 300) et le λ_{min} à 220-225 mμ.

Dans l'infrarouge les sapogénols E et A présentent une forte bande d'absorption à 1 695 cm^{-1}; par glucosidification elle est déplacée vers 1652 cm^{-1} (saponoside A). Le sapogénol D a deux bandes d'absorption à 1628 (moyenne) et 1662 cm^{-1} (forte) lesquelles sont placées à 1624 et 1673 cm^{-1} dans le sapogénol C (avec 2 épaulements à 1686 et 1660 cm^{-1}).

(1) *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1699.

(2) Isopropanol/acétate d'éthyle/eau (7 : 1 : 2); acétate d'éthyle/pyridine/eau (2 : 1 : 2); *n*-butanol/acide acétique/eau (4 : 1 : 5); *n*-butanol saturé d'eau; alcool amylique saturé d'eau.

C. N. R. S. (Laboratoire de Génétique Formelle; Gif-sur-Yvette; S. O.)

PHYSIOLOGIE. — *Effets de l'administration de divers glucides sur l'utilisation calcique et sur la calcémie du jeune Rat préalablement carencé en calcium.* Note de Mlle **Yvonne Dupuis** et M. **Paul Fournier**, présentée par M. Robert Courrier.

De jeunes rats, préalablement soumis à une déficience calcique, reçoivent ensuite des régimes normalement pourvus en calcium. L'introduction, dans ces régimes, de lactose, de D- ou de L-xylose, accroît la rétention calcique et accélère le retour de la calcémie à sa valeur normale.

Introduit dans la ration du jeune Rat préalablement soumis à un régime déficient en calcium, le lactose accélère le retour de la calcémie à son niveau normal [1]. Cet effet, récemment mis en évidence par Y. Dupuis, est à rapprocher de celui, beaucoup plus intense, de la vitamine D. L'influence du lactose sur la calcémie serait-elle due à une contamination du glucide par une vitamine dont le lait est bien pourvu ? Pourtant, des chercheurs américains observent que du lactose, soigneusement purifié, possède des propriétés antirachitiques [2]. On peut aussi envisager la question de la spécificité de l'action du lactose en expérimentant au moyen d'autres corps, d'activités physiologiques semblables. Divers composés influencent, comme le lactose, les échanges calciques [3]. Parmi ces composés, le D-xylose, obtenu par hydrolyse des xylanes et le L-xylose, préparé par synthèse, semblent ne pas pouvoir contenir de vitamine D. L'effet de ces pentoses sur l'utilisation du calcium et sur la calcémie sera comparé, d'une part à l'action du lactose, d'autre part à celle de l'amidon pris comme type de glucide énergétique.

Conditions expérimentales. — Dans une première période d'une durée de 16 jours, 86 rats albinos, d'un poids compris entre 53 et 65 g, sont soumis à un régime « témoin » de faible teneur en calcium (50 mg pour 100 g). A la fin de cette période, un lot « témoin » de six animaux est sacrifié.

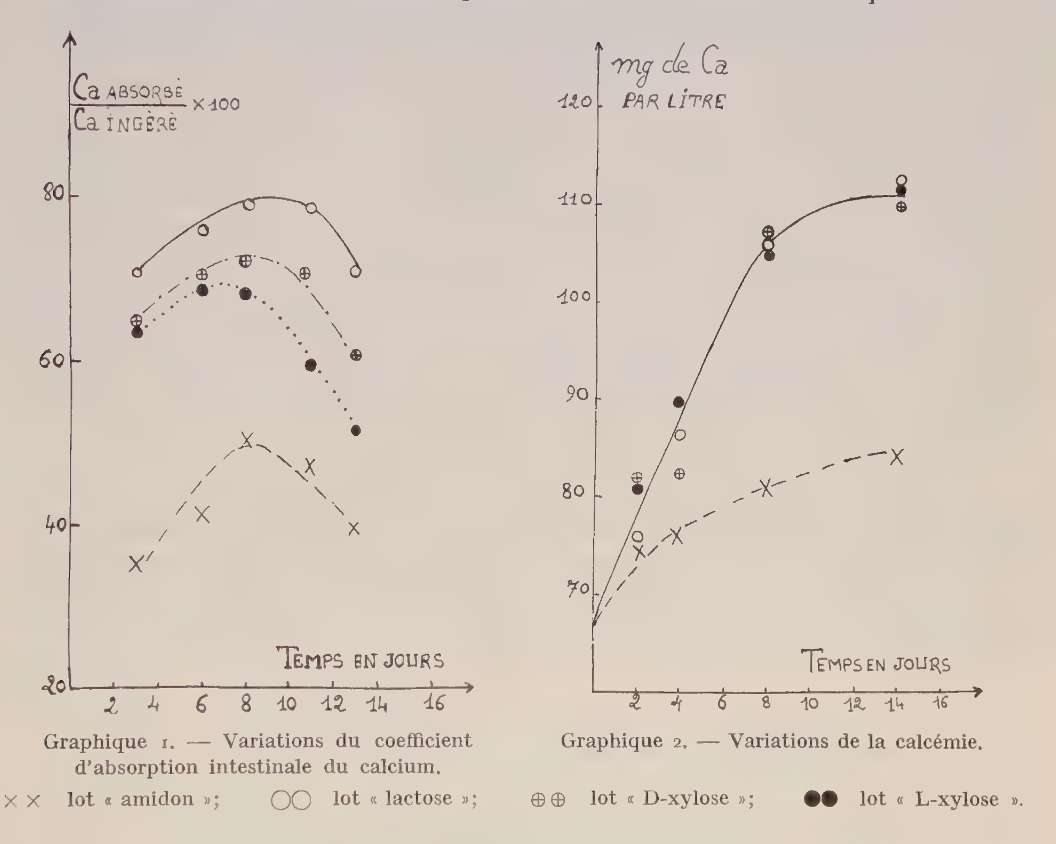
		Désignation des régimes.			
	Témoin.	Amidon.	Lactose.	D-xylose.	L-xylose.
Caséine brute	15	15	15	15	15
Huile d'arachide	8	8	8	8	8
Amidon	72	70,5	58,5	64,5	64,5
Autre glucide	0	0	12	6	6
Levure sèche	3	3	3	3	3
Mélange salin (*)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
CO_3Ca	0	1,5	1,5	1,5	1,5
O_2Ti	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

(*) Il dérive de celui de Hubbel [4] par suppression de CO_3Ca.

Dans la seconde période, les 80 animaux survivants, répartis également en quatre lots, reçoivent une quantité normale de calcium. D'après le

caractère particulier du régime, ces lots sont nommés « amidon », « lactose », « D-xylose » et « L-xylose ». La composition centésimale des régimes figure dans le tableau.

Dès l'administration des régimes calciques, cinq animaux de chaque lot sont introduits dans des dispositifs individuels qui permettent la récolte séparée des urines et des fèces. En divers temps de la seconde période, le dosage du calcium dans les régimes et dans les excréments permet le calcul des bilans calciques. Les 20 animaux de chaque lot sont



Graphique 1. — Variations du coefficient d'absorption intestinale du calcium.

Graphique 2. — Variations de la calcémie.

× × lot « amidon »; ○○ lot « lactose »; ⊕⊕ lot « D-xylose »; ●● lot « L-xylose ».

sacrifiés par groupes de cinq, après avoir reçu les régimes calciques pendant 2, 4, 8 ou 14 jours. La teneur du sérum en calcium est déterminée d'après la technique de Kingsley et Robnett [5].

Résultats. — Le graphique 1 fait état, pour chaque lot, des variations du coefficient d'absorption du calcium : sous l'effet de l'ingestion de lactose, de D- ou de L-xylose, l'absorption intestinale est accrue. Malgré une augmentation de l'excrétion urinaire, l'accroissement de l'absorption conduit à une forte élévation de la rétention.

L'administration du régime déficient en calcium abaisse la teneur du sérum en calcium à 67 mg/l (la teneur normale est de 110 mg). La composition glucidique des régimes normalement pourvus en calcium influence très différemment l'évolution de la calcémie. Lorsque l'amidon est pratiquement le seul glucide alimentaire, le taux de calcium sanguin s'élève

si lentement que, en fin d'expérience, il ne dépasse pas 84 mg pour 1000 ml, valeur toujours très éloignée de la normale, alors que le rétablissement de la calcémie chez les animaux des trois autres lots est complet (111 mg). Après 2 jours d'administration des régimes calciques, la calcémie des rats qui reçoivent du lactose, ou l'un ou l'autre des xyloses, est déjà plus élevée que celle des animaux dont le seul glucide alimentaire est l'amidon. La différence ne fait que croître très régulièrement : dès le 8e jour, la valeur de la calcémie est presque redevenue normale pour les animaux de ces trois lots (106 mg). Et les résultats sont si proches les uns des autres que le graphique 2 ne fait état que d'une même courbe pour représenter les effets de l'ingestion du lactose, du D- ou du L-xylose sur la teneur du sérum en calcium.

La comparaison des tracés des graphiques 1 et 2 permet de dégager l'existence d'une crise calcique, violente et passagère, beaucoup plus intense pour les rats des lots « lactose », « D- » et « L-xylose ». Pendant environ une semaine, l'absorption (et la rétention) de calcium croissent de jour en jour, tandis que la calcémie s'élève brutalement chez les animaux de ces trois lots. Après le 8e jour, l'absorption calcique s'abaisse graduellement et la calcémie ne subit plus que de faibles variations.

Conclusions. — Il est difficile de choisir entre les diverses raisons qui permettraient d'interpréter l'action de certains glucides sur l'utilisation du calcium et sur le rétablissement à son niveau normal d'une calcémie préalablement déprimée par déficience calcique. Mais la spécificité des effets du lactose, du D-xylose et du L-xylose sur la condition calcique de l'organisme consolide la proposition faite par l'un de nous de distinguer un groupe de composés dits de « structure ».

(1) Y. Dupuis, *Comptes rendus*, 248, 1959, p. 1852.
(2) O. Kline, J. Keenan, C. Elvehjem et E. Hart, *J. Biol. Chem.*, 98, 1932, p. 121.
(3) P. Fournier, *Comptes rendus*, 239, 1954, p. 718.
(4) R. Hubbel, L. Mendel et A. Wakeman, *J. Nutr.*, 14, 1937, p. 273.
(5) G. Kingsley et O. Robnett, *Amer. J. Clin. Path.*, 27, 1957, p. 223.

(*Laboratoire de Physiologie de la Nutrition*, 16, *rue de l'Estrapade*, *Paris*, 5e.)

NUTRITION. — *Effets nutritionnels de la prolactine comparés à l'action des placenta laissés* in utero *chez la Ratte castrée. Étude des courbes pondérales et des bilans.* Note de Mlle **Geneviève Bourdel** et M. **Raymond Jacquot** [1], présentée par M. Robert Courrier.

L'administration à la Ratte de prolactine après interruption de la gestation et castration permet le maintien de manifestations anaboliques dont les caractéristiques (variations de poids vif et rétentions azotées) diffèrent cependant de celles qu'on observe après dissociation fœto-placentaire.

Grâce à la technique de la dissociation fœto-placentaire, nous avons pu mettre en évidence le rôle primordial du placenta dans le maintien de l'anabolisme gravidique au cours de la deuxième partie de la gestation chez la Ratte castrée [2]. Or, d'après Mayer et Cannivenc [3], l'une des principales hormones placentaires du Rat a des propriétés biologiques semblables à celles de la prolactine. De fait, l'administration de cette hormone à la Ratte entière ou castrée nous avait déjà donné des réponses nutritionnelles encourageantes [4]; mais l'échantillon utilisé n'avait pas la pureté désirable. Le Professeur C. H. Li nous a envoyé un échantillon de prolactine préparé dans son laboratoire de l'Université de Berkeley [5]. Son titre en dit le haut degré de purification : 35 U. I./mg.

Conditions expérimentales. — Une vingtaine de rattes adultes sont mises à un régime équilibré contenant 22 % de caséine supplémentée en cystine. Après un mois de prépériode au cours de laquelle on s'assure de la stabilisation des poids et des ingesta, les rattes sont accouplées et mises en cages à métabolisme. Au 13e jour de la gestation, on les répartit en quatre lots selon la nature de l'intervention pratiquée :

Lot 1 (4 rattes) : Interruption de la gestation par ablation de l'œuf entier et castration.

Lot 2 (7 rattes) : Interruption de la gestation et castration comme ci-dessus, puis injection sous-cutanée quotidienne de 100 U. I. de prolactine par animal (8 jours).

— Lot 3 (5 rattes) : Dissociation fœto-placentaire et castration.

— Lot 4 (4 rattes) : suppression de deux fœtus en laissant en place le reste des portées (gestation normale).

Du point de vue technique, l'expérience se décompose ainsi :

— 12 jours de récolte des urines et des fèces (3 périodes de 4 jours) avant l'intervention;

— 8 jours de récolte (4 périodes de 2 jours) après l'intervention.

Variations du poids vif. — La figure 1 rend compte de l'évolution du poids vif pendant les deux parties de l'expérience.

Avant les interventions, tous les animaux présentent une nette augmentation de poids qui, sans raison apparente est plus faible pour le lot 2.

Après les interventions, il y a un fléchissement chez tous les sujets suivi des réactions suivantes :

Dans le lot 1 (interruption de gestation) la perte de poids due au choc opératoire se poursuit les jours suivants et aucun animal ne regagne ce qu'il a perdu. Le lot 2 qui reçoit de la prolactine réagit différemment et reprend du poids très rapidement. Le lot 3 qui possède des placenta fonctionnels accuse une remontée pondérale régulière et continue. C'est dans le lot 4 néanmoins (gestantes vraies) que l'accroissement pondéral est le

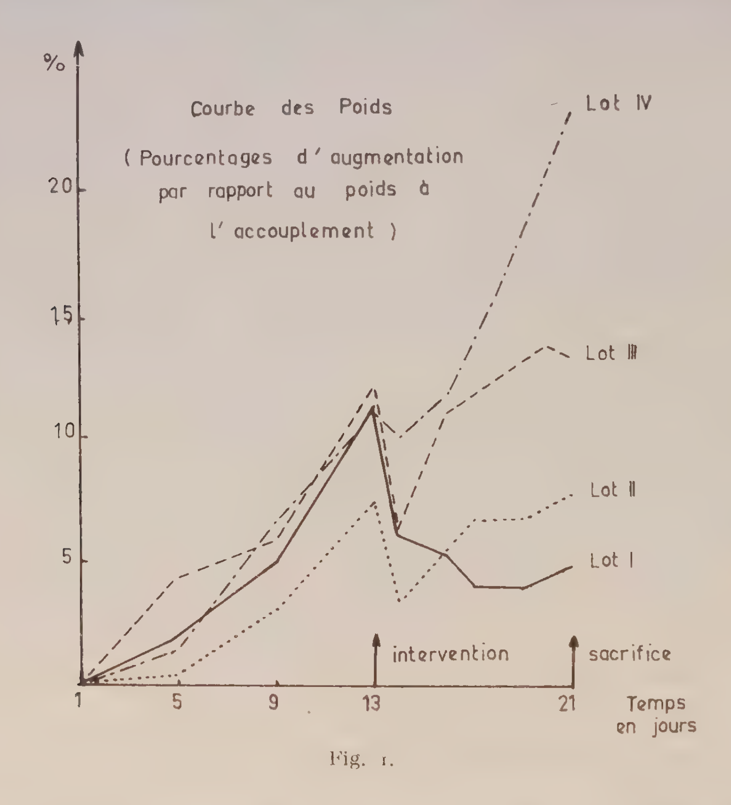


Fig. 1.

plus considérable. L'administration de prolactine se montre donc capable de freiner nettement la perte de poids vif qu'entraînent l'ablation de l'œuf et la castration (lot 2); son effet est cependant moins accusé que celui des hormones sécrétées par le placenta (lot 3).

Bilans azotés. — Le tableau I rend compte des rétentions globales et journalières d'azote.

Il n'y a pas de relations évidentes entre les variations du poids vif et celles du bilan azoté. C'est là un fait souvent mentionné et particulièrement visible dans les deux phases de l'expérience. Après intervention, le lot 1 (interruption de gestation) subit une chute très marquée des rétentions azotées qui tendent à revenir au niveau de l'équilibre. A l'opposé, le lot 4 (gestantes vraies) maintient intactes ses possibilités anaboliques et accuse jusqu'à la fin de forts gains d'azote. Entre ces extrêmes, se situent les deux autres lots avec quelques nuances particulières.

Le calcul statistique donne les résultats suivants :

— différences hautement significatives ($P < 0{,}01$) entre les lots 2 et 1;

— différences non significatives ($P > 0{,}50$) entre les lots 2 et 4;

— enfin la valeur de P trouvée dans la comparaison des lots 3 et 1, n'atteint pas le seuil de la signification ($0{,}05 < P < 0{,}10$). Toutefois les résultats obtenus précédemment ([2]) et ([6]), nous autorisent à considérer comme valables les différences observées entre les lots 1 et 3.

Tableau I.

Valeurs des rétentions azotées moyennes.

	Avant intervention (12 jours).		Après intervention (8 jours).	
	N (mg) total retenu par rat.	N (mg) retenu par rat et par jour.	N (mg) total retenu par rat.	N (mg) retenu par rat et par jour.
Lot 1 (interruption de gestation + castration	494	41	86	11
Lot 2 (interruption de gestation + castration + prolactine	536	45	248	31
Lot 3 (dissociation fœto-placentaire)	717	66	175	22
Lot 4 (gestation)	696	58	466	58

Conclusions. — Le comportement nutritionnel des rattes maintenues en gestation diffère profondément de celui des femelles ayant subi l'interruption de la gestation et la castration; les comportements des animaux soumis à la dissociation fœto-placentaire et des sujets castrés traités à la prolactine occupent une place intermédiaire du point de vue des facultés anabolisantes. Toutefois, il existe des différences dans ces deux derniers cas. Alors que l'influence des placenta est particulièrement évidente en ce qui concerne les gains de poids vif, celle de la prolactine s'inscrit surtout au niveau de la rétention azotée. Nos résultats expérimentaux plaident bien en faveur du rôle joué par la prolactine dans le maintien de l'anabolisme gravidique; néanmoins, il serait hasardeux de ramener l'action complexe du placenta à la seule intervention d'une unique hormone, à savoir la prolactine.

([1]) Avec la collaboration technique de Mme M. A. de Saintaurin.

([2]) *Comptes rendus*, 242, 1956, p. 552.

([3]) *C. R. Soc. Biol.*, 147, 1953, p. 1067.

([4]) *Comptes rendus*, 245, 1957, p. 1463.

([5]) *J. Biol. Chem.*, 213, 1955, p. 197.

([6]) *Comptes rendus*, 243, 1956, p. 310.

(*Laboratoire de Biochimie de la Nutrition du C. N. R. S., Bellevue, Seine-et-Oise.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Dégradation de l'acide glycéro-inositophosphatidique (phosphatidylinositol) par l'acide acétique chaud.* Note (*) de Mlle **Marguerite Faure**, Mme **Marie-Josèphe Coulon-Morelec**, et M. **Jean Le Cocq**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Lorsqu'on chauffe à 100° les sels de l'acide glycéro-inositophosphatidique dans de l'acide acétique à 98-99 %, la molécule de ce phosphatide est scindée exclusivement au niveau de la liaison glycérol-acide phosphorique. On obtient des diglycérides et un diester inositomonophosphorique $[\alpha]_D - 19^\circ$ qui secondairement donne un monoester inositomonophosphorique optiquement inactif.

On utilise dans ce travail, des inositophosphatides (I) isolés du germe de blé ou du muscle cardiaque sous la forme de sel de sodium cristal-

Fig. 1.

lisé (¹), (²). On chauffe à 100° pendant 30 mn la solution à 1 % du glycéro-inositophosphatidate de baryum dans de l'acide acétique à 98-99 %. Les inositophosphates précipitent; les diglycérides et le phosphatide non décomposé demeurent en solution.

Pour purifier les inositophosphates, on les lave avec du chloroforme, puis on traite leur solution aqueuse avec ce même solvant pour extraire les lipides qui les souillent; ensuite, on les précipite 2 fois de leur solution par addition de 4 vol d'éthanol-éther 1 : 1, afin d'éliminer toute trace d'acide acétique. On sature les fonctions acide phosphorique libres avec de la baryte. Les sels de baryum des mono (III) et diesters (II) phosphoriques de l'inositol sont séparés grâce à l'insolubilité du premier composé dans l'alcool à 50° et à la solubilité du second dans ce solvant. Le monoester (III) est purifié en le précipitant à nouveau, 2 fois, de sa solution aqueuse par un égal volume d'éthanol. Le diester (II) est obtenu à l'état pur en le précipitant, 3 fois, de sa solution aqueuse à 15 % par des concentrations en éthanol comprises entre 57 et 90 %. Les analyses effectuées

selon les techniques décrites antérieurement ([3]) donnent les résultats suivants :

Monoester inositomonophosphorique $C_6H_{11}O_9PBa$. Calculé %, P 7,8; Ba 34,6; inositol 45,5; glycérol 0; trouvé %, P 7,4; Ba 32,3; inositol 45,6; glycérol < 0,3.

Diester inositomonophosphorique $C_6H_{10}O_8PBa_{0,5}$. Calculé %, P 10,01; Ba 22,2; inositol 58; trouvé %, P 10,1; Ba 23; inositol 61,6.

Ce deuxième composé est vraisemblablement un diester phosphorique cyclique et non un diinositopyrophosphate (IV) qui répond à une formule brute très voisine, $C_{12}H_{22}O_{17}P_2Ba$. En effet, l'oxydation periodique du monoester inositophosphorique donne un composé dialdéhydique très instable CHO—CH (OPO_3^{---})—CHO dont tout l'acide phosphorique est libéré sous la forme d'acide minéral à la température du laboratoire. Ce phénomène ne se produit pas avec le deuxième composé, ce qui montre que l'inositol est lié à l'acide phosphorique par plus d'un de ses carbones.

La solution aqueuse du sel de sodium du monoester est dépourvue de pouvoir rotatoire ($c = 6,2$); celle du diester est lévogyre $[\alpha]_D - 19^\circ$ ($c = 5,8$).

Dans la solution acétique du phosphatide, on ne décèle aucun acide gras libre. On a seulement des diglycérides et du phosphatide non décomposé. Après élimination de l'acide acétique, on sépare le glycéro-inositophosphatidate de baryum grâce à son insolubilité dans l'éther-éthanol 1 : 3 chaud. On dose dans la solution alcooléthérée le glycérol et les acides gras à l'aide de techniques décrites précédemment ([3]). Diglycérides : acides gras/glycérol, calculé 2; trouvé 2,02. On peut séparer par des cristallisations fractionnées dans l'éther-éthanol 1 : 3 et dans l'hexane des produits qui diffèrent entre eux par leur indice d'iode : de 97 à plus de 112. Les cristaux les moins solubles et la fraction non cristallisée la plus soluble sont constitués par des diglycérides : acides gras/glycérol = 2,06 et 2,01 respectivement. Ces diglycérides renferment tous un mélange d'acides gras solides et liquides; ceci permet de supposer que toutes les molécules de l'inositophosphatide renferment un acide gras saturé et un acide gras non saturé.

Après 30 mn de chauffage du glycéro-inositophosphatidate de baryum dans l'acide acétique, les proportions moléculaires approximatives des divers produits de la réaction sont : phosphatide non décomposé, 0,9; diglycéride, 6; diester inositophosphorique 2; monoester inositophosphorique, 4. Pour étudier la formation des deux types d'inositophosphates en fonction du temps, nous avons utilisé une technique chromatographique sur papier : ascendante-solvant, éthanol-eau-ammoniaque conc. 7 : 3 : 0,2; coloration, réactif de l'acide phosphorique et lumière ultraviolette; R_f diester cyclique, 0,65; R_f monoester, 0,35. La solution acétique à 10 % du sel de sodium est chauffée à 100°; après des temps variables, on sépare le précipité d'inositophosphates, on le lave avec de l'éther, on le dissout dans un petit volume d'eau et on l'analyse. Le précipité d'inositophosphates

devient visible après 10 mn; il renferme principalement du diester. La quantité d'inositophosphates augmente progressivement, mais le rapport : diester/monoester décroît; après 2 h, alors que le phosphatide est entièrement décomposé, il ne reste plus qu'une faible proportion de diester. Ces faits montrent que, lors de la libération des diglycérides, il se forme le diester inositophosphorique, puis que ce diester est décomposé pour donner le monoester. Nous avons tenté d'augmenter le rendement en diester cyclique par rapport au monoester en opérant en milieu parfaitement anhydre; dans ces conditions, la réaction se complique de phénomènes d'acétylation. Par contre, dans les conditions décrites ci-dessus, il n'y a aucune fixation d'acide acétique ni sur l'inositol ni sur les diglycérides.

Ces observations permettent de préciser la position de l'acide phosphorique sur l'inositol dans le phosphatide. Bien que le ou les monoesters formés lors de la dégradation du phosphatide soient dénués d'activité optique, l'obtention d'un phosphate d'inositol doué de pouvoir rotatoire indique que la liaison phosphate n'aboutit pas sur l'inositol (V) aux positions 2 ou 5 situées dans le plan de symétrie de cette molécule. Par ailleurs, les travaux de Brown et coll. [4] et ceux de Posternak [5] montrent qu'un phosphate cyclique d'inositol se forme plus facilement entre 2 OH cis qu'entre 2 OH trans et que la formation d'une forte proportion d'inositophosphates lors de l'hydrolyse du phosphatide indique que l'un des 3 OH cis de l'inositol est engagé dans la liaison ester phosphorique. Nos résultats indiqueraient alors que cette liaison se fait en 1 (ou 3) et que le diester obtenu serait le phosphate cyclique-1.2 (ou 3.2). Nous tentons actuellement de vérifier cette hypothèse; nous signalons seulement que, par chromatographie sur papier (ascendante: isopropanol, ammoniaque conc., eau 70 : 3 : 27), notre diester se comporte d'une manière identique à celle du phosphate cyclique-1 (3).2 synthétisé par Posternak.

En conclusion, l'étude des produits obtenus par action de l'acide acétique chaud sur l'acide glycéro-inositophosphatidique confirme que ce phosphatide possède la structure d'un phosphatidylinositol et permet d'affirmer que l'inositol est lié à l'acide phosphorique par un carbone autre que le 2 ou le 5, vraisemblablement par le carbone 1 (ou 3).

(*) Séance du 6 avril 1959.

(1) M. J. Morelec-Coulon et M. Faure, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 39, 1957, p. 947.

(2) M. Faure et M. J. Morelec-Coulon, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1067.

(3) M. J. Morelec-Coulon et M. Faure, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 40, 1958, p. 1071 et 1307.

(4) D. M. Brown et coll., *J. Chem. Soc.*, 1958, p. 1360.

(5) Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta*, 41, 1958, p. 1891; 42, 1959, p. 390.

(*Institut Pasteur, Faculté de Pharmacie, Paris.*)

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Action inhibitrice successive des antipodes optiques de l'isoleucine sur une souche* Escherichia coli *Monod.* Note de M. **Jacques Nicolle** et Mlle **Josette Walle**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Par de précédents travaux [1] l'un de nous a pu montrer que les antipodes non naturels (série D) de certains aminoacides, et en particulier la D(—)-isoleucine, possédaient une action inhibitrice sur la croissance de certaines espèces bactériennes.

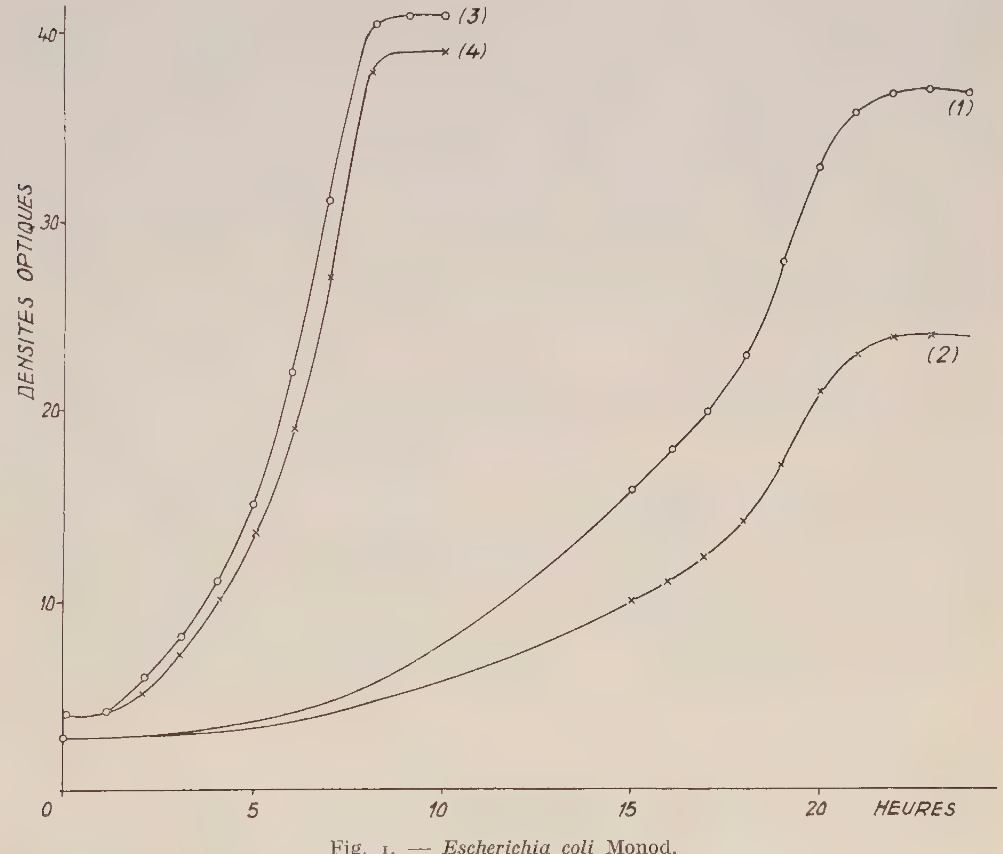


Fig. 1. — *Escherichia coli* Monod.
2e passage : milieu S (1), milieu S + D (—)-isoleucine (2);
9e passage : milieu S (3), milieu S + D (—)-isoleucine (4).

Dans notre milieu synthétique habituel [2] (nommé ici milieu S) nous avons introduit de la D(—)-isoleucine à la concentration de 3 ‰. Puis nous avons ensemencé des bactéries provenant d'une souche *Escherichia coli* Monod et avons suivi la croissance au moyen de l'appareil de Coleman. Au début un effet de ralentissement s'est produit (par rapport aux témoins), mais après douze passages successifs la souche s'est accoutumée à la présence de D(—)-isoleucine.

Nous avons alors repiqué dans un milieu S contenant cette fois non plus la D(—)-isoleucine mais la L(+)-isoleucine (antipode naturel) et nous avons observé un effet de ralentissement (par rapport aux témoins), puis au bout de cinq passages il y a eu accoutumance. Nous sommes alors

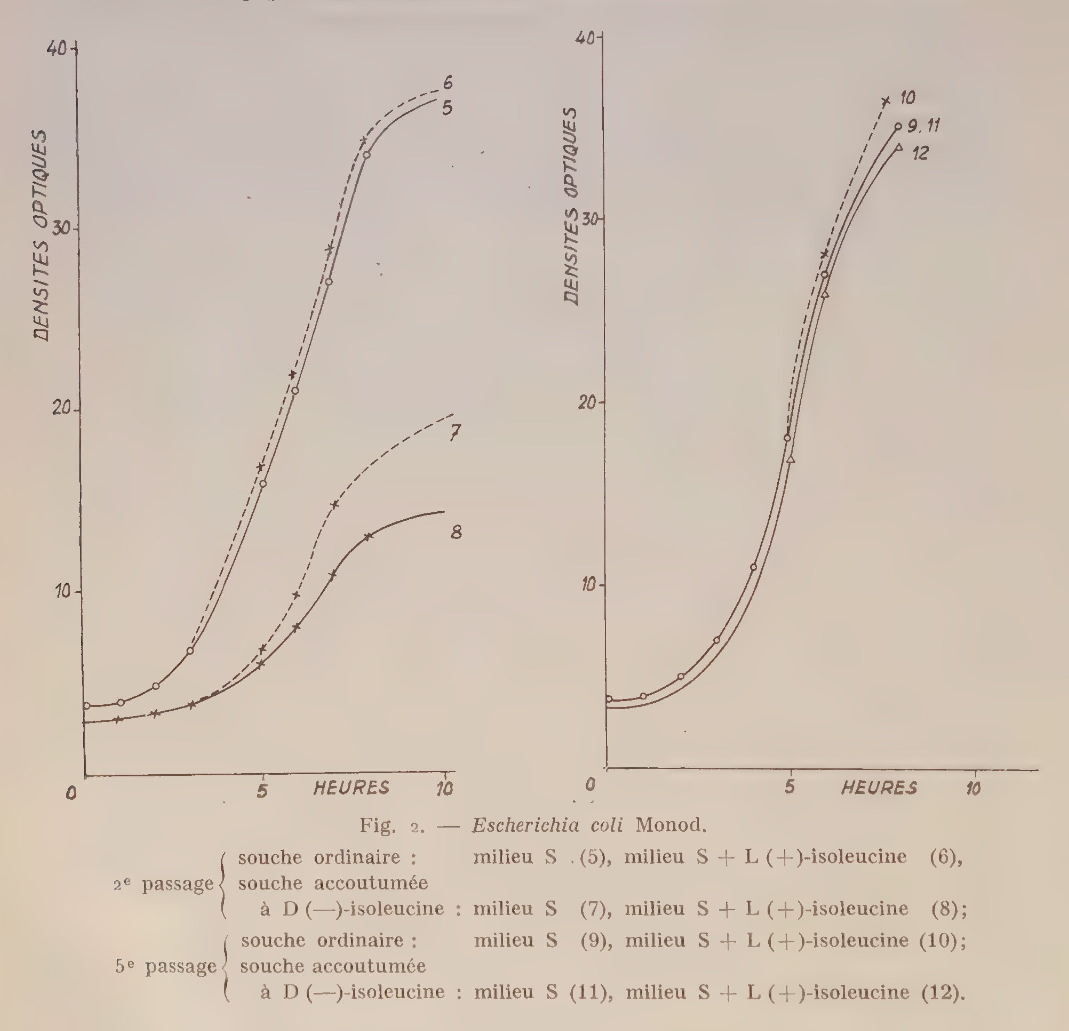


Fig. 2. — *Escherichia coli* Monod.

2e passage { souche ordinaire : milieu S (5), milieu S + L(+)-isoleucine (6), souche accoutumée à D(—)-isoleucine : milieu S (7), milieu S + L(+)-isoleucine (8);

5e passage { souche ordinaire : milieu S (9), milieu S + L(+)-isoleucine (10); souche accoutumée à D(—)-isoleucine : milieu S (11), milieu S + L(+)-isoleucine (12).

revenus sur D(—)-isoleucine comme pour la première expérience et avons retrouvé une inhibition, puis après une nouvelle accoutumance avons encore pu provoquer dans un milieu S+L(+)-isoleucine une nouvelle inhibition.

Les courbes que nous présentons permettent de se rendre compte plus aisément de ces inhibitions et accoutumances successives.

(1) J. NICOLLE, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 252; 230, 1950, p. 144.

(2) A. LWOFF, F. NITTI et Mme TRÉFOUËL, *Ann. Inst. Pasteur*, Paris, 67, 1941, p. 177.

PHYSIOLOGIE PATHOLOGIQUE. — *Influence des modifications expérimentales de l'équilibre acide-base sur les échanges cellulaires-extracellulaires et sur l'élimination rénale du phénobarbital chez le Chien.* Note de MM. **Pierre Mollaret**, **Jean-Jacques Pocidalo**, **Maurice Rapin** et **Jean-Julien Monsallier**, présentée par M. Georges Guillain.

L'étude du métabolisme des dérivés de l'acide barbiturique a été reprise chez le Chien et chez l'Homme, dans le but de découvrir des facteurs physiopathologiques susceptibles de favoriser l'épuration d'un organisme intoxiqué par cet acide.

Une première série de résultats expérimentaux [1] et une seconde série d'applications thérapeutiques permettent d'affirmer l'influence fondamentale des modifications de l'équilibre acide-base du sang et des urines.

Méthodes et techniques. — Les expériences ont porté sur un total de 52 chiens, anesthésiés au chloralose, car ce produit n'interfère pas dans le dosage des barbituriques. Deux groupes d'expériences sont à distinguer :

Dans un premier groupe (11 animaux), l'influence de l'acidose et de l'alcalose sanguine a été mise en évidence sur les mouvements cellulaires extra-cellulaires du phénobarbital, dérivé peu métabolisable chez les animaux néphrectomisés.

Dans un deuxième groupe (41 animaux), nous avons abordé le stade de l'élimination rénale et étudié en particulier les relations entre la diurèse et les modifications de l'équilibre acide-base.

Au cours de toutes les expérience, le dosage du phénobarbital a été effectué selon une technique spectrophotométrique en ultraviolet (2 390 Å). Les modifications de l'équilibre acidobasique plasmatique ou urinaire ont été réalisées, soit par une hyper ou hypoventilation (obtenue par respiration artificielle avec un appareil R.P.R. ou Aga), soit par injection intraveineuse d'une solution de HCl N/4 ou une solution hypertonique de bicarbonate de sodium à 35 ‰.

Résultats. — Ils sont très schématiques dans chacune des deux séries.

1. *Chez les chiens néphrectomisés*, l'alcalose respiratoire ou métabolique augmente de manière significative le taux plasmatique du phénobarbital, tandis que l'acidose respiratoire ou métabolique entraîne une action inverse. Ces modifications objectivent les variations du phénobarbital dans l'ensemble du secteur extra-cellulaire puisque ce produit n'est que très peu métabolisé dans les conditions de nos expériences et que des modifications des liquides extra-cellulaires ne peuvent expliquer ces variations.

2. *Dans la seconde série d'expériences*, l'étude de l'élimination rénale du phénobarbital a montré :

1° l'excrétion du phénobarbital s'effectue par un processus de filtration-réabsorption;

2° l'alcalinisation de l'urine diminue considérablement la réabsorption tubulaire de la drogue;

3° l'amélioration de l'excrétion rénale du phénobarbital est retrouvée quel que soit le mode d'alcalinisation urinaire utilisée (perfusion bicarbonatée, injection d'un inhibiteur de l'anhydrase carbonique ou hyperventilation alvéolaire).

Discussion. — L'interprétation des résultats expérimentaux doit tenir compte de cette constatation majeure : l'accroissement de la quantité du phénobarbital contenue dans un milieu lorsque le pH s'élève, qu'il s'agisse du milieu extra-cellulaire ou de l'urine. L'explication de ce phénomène procède des deux faits fondamentaux suivants :

a. le phénobarbital est un acide faible dont le pKa est de 7,26; de ce fait, les variations du pH des liquides biologiques ont une grande influence sur son état d'ionisation;

b. la perméabilité de la membrane cellulaire à l'égard des acides faibles est plus grande pour la forme non dissociée que pour la forme ionisée.

En conséquence, l'alcalinisation, en augmentant la dissociation de l'acide barbiturique, diminue ses possibilités de pénétration, à l'intérieur des cellules et, en particulier, des cellules tubulaires rénales.

Conclusions. — Il est démontré expérimentalement chez le Chien que l'alcalinisation du milieu intérieur entraîne le passage du phénobarbital des cellules vers le milieu extra-cellulaire et qu'elle favorise, d'autre part, l'excrétion de ce toxique en inhibant la réabsorption tubulaire rénale.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 152, 1958, p. 913-917, 947-951 et 1088-1092.

(*Centre de réanimation neuro-respiratoire de l'Hôpital Claude-Bernard.*)

A 15 h 35 m l'Académie se forme en Comité secret.

COMITÉ SECRET.

M. Jean Cruset est adjoint à la délégation précédemment formée pour représenter la France à la 5e Conférence de la Commission internationale d'Optique, qui aura lieu à Stockholm, du 24 au 30 août 1959.

La séance est levée à 16 h.

L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de mars 1959.

Comision nacional de energia atomica. Departemento de geologia y mineria. *Los minerales de Uranio sus y acimientos y prospeccion*, por Victorio Angelelli. Buenos-Aires, 1958; 1 vol. 16 cm.

Université de Paris. Les conférences du Palais de la Découverte. Série D, nº 60 : *L'Abbé Nollet* (1700-1770) *et la physique expérimentale au XVIII*e *siècle*, par Jean Torlais; 1 fasc. 18 cm.

Université de Paris. Laboratoire Arago, Banyuls-sur-Mer. *Faune marine des Pyrénées-Orientales*. Fasc. I. *Céphalopodes*, par K. Wirz. *Parasites de Céphalopodes*, par Robert Ph. Dollfus. Fasc. 2. *Echinodermes*, par G. Cherbonnier. Fasc. 3 : *Opisthobranches*, par Katharine Wirz-Mangold et Ulrike Wyss. Paris, Hermann, 1958; 3 fasc. 24 cm.

Id. *Faune terrestre et d'eau douce des Pyrénées orientales*. Fasc. 1. *Hyménoptères vespiformes des environs de Banyuls-sur-Mer*, par H. Nouvel, H. Ribaut. Fasc. 2 : *Aphidoidea*, par Georges Remaudière. Fasc. 3 : *Névroptéroïdes*, par Jacques Auber. Paris, Hermann, 1958; 3 fasc. 24 cm.

Couche limite turbulente : corrélations spatio-temporelles et spectres de vitesse, par Alexandre Favre, J. Gaviglio, R. Dumas. Publication nº 92, 1958 de l'Office national d'études et de recherches aéronautiques, Paris; 1 fasc. 27 cm.

Arbeitsgemeinschaft für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen, Heft 69 : *Luftfahrtforschung in Frankreich und ihre Perspektivien im Rahmen Europas*, von Maurice Roy. *Methoden und Ergebnisse der Windkanalforschung*, von Alexander Naumann. Köln und Opladen, Westdeutscher Verlag, 1958; 1 vol. 24 cm.

Protornis glaronensis H. U. Meyer neubeschreibung des Typusexemplares und eines weiteren Fundes, von Bernhard Peyer, in Band 73 der *Schweizerischen Palaontologischen Abhandlungen herausgegeben von einer Kommission der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft*. Basel, Birkhäuser Verlag, 1957; 1 fasc. 32,5 cm.

Schweizerische Palaeontologische Abhandlungen, Band 73. *Die Entzerrung von Fossilien am Beispiel des Protornis glaronensis*, von F. Stüssi. *Affine Entzerrung mit einfachen optischen Mitteln*, von Ernst Baumann. Basel, Birkhäuser Verlag, 1958; 1 fasc. 32,5 cm.

Ueber bisher als Fährten gedeutete problematische Bildungen aus den oligozänen Fischschiefern des Sernftales, von Bernhard Peyer. Basel, Birkhäuser Verlag, 1957; 1 fasc. 32,5 cm.

Die oligozänen Meerschildkröten von Glarus, von RAINER ZANGERL. Basel, Birkhäuser Verlag, 1958; 1 fasc. 32,5 cm.

Une lettre inédite de Nanssen, par JULES ROUCH. Extrait de la *Revue hydrographique internationale*, nov. 1958; 1 fasc. 27 cm.

Tables de constantes et données numériques. 10. *Constantes sélectionnées. Pouvoir rotatoire naturel.* III. *Amino-acides*, par JEAN-PAUL MATHIEU, P. DESNUELLE, JEAN ROCHE. Préface de J. T. EDSALL. Paris, C. N. R. S., Londres, New-York, Los Angeles, Francfort, Pergamon Press, 1959; 1 vol. 27,5 cm (présenté par M. Jean Wyart).

Traité de physique théorique et de physique mathématique. XII. *La localisation des valeurs caractéristiques des matrices et ses applications*, par MAURICE PARODI. Préface de HENRI VILLAT. Paris, Gauthier-Villars, 1959; 1 vol. 24 cm.

Indian Science congress association. Proceedings of the forty-sixth session. Delhi 1959. Part III. *Abstracts*; 1 vol. 24 cm.

I Duecentosettantacinque anni della Accademia di scienze, lettere e arti Modena, par GIUSEPPE CAVAZZUTI. Modena, Accademie di scienze, lettere e arti, 1958; 1 vol. 24 cm.

Medicinos daktaru disertacijos apgintos arba pripazintos Vilniaus universitete 1793-1842 *metais.* (Thèses de doctorat en médecine soutenues ou admises à l'Université de Vilno de 1793 à 1842). Lietuvo TSR Mosklu Akademija centriné Biblioteka, Vilnius, 1958; 1 vol. 20,5 cm (en langue russe).

Office de la recherche scientifique et technique Outre-Mer. Commission scientifique du Logone et du Tchad. Organisation commune des régions sahariennes. *Études d'écoulement en régime désertique. Massif de l'Ennedi, campagne* 1958. Paris, 1958; 1 fasc. multicopié 27 cm.

1957 : *Inondations dans les Alpes.* 1958 : *Inondations dans les Cévennes*, par PIERRE MONNET; 1 fasc. 27 cm.

Études d'astronomie. *L'expansion de l'Univers et les théories cosmologiques*, par JEAN BECQUEREL. Paris, Société astronomique de France, 1958; 1 fasc. 24 cm.

Bibliothèque scientifique internationale. *De l'actinie à l'homme. Études de psychophysiologie comparée.* Tome I. *Anticipation et mémoire, bases de l'évolution psychique.* Tome II. *De l'instinct animal au psychisme humain. Affectivité et conditionnement*, par HENRI PIÉRON. Paris, Presses universitaires de France, 1959; 2 vol. 23 cm (présenté par M. Robert Courrier).

(*A suivre.*)